

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia instituut

Patrick Teppor

**HAPNIKU REDUTSEERUMISREAKTSIOONI UURIMINE RÄNIKARBIIDIST
SÜNTEESITUD JA JÄRELAKTIVEERITUD NING KOOBALT-
LÄMMASTIKUÜHENDIGA MODIFITSEERITUD SÜSINIKMATERJALIDEL
HAPPELISES VESILAHUSES**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Rutha Jäger, PhD
Eneli Härk, PhD

Tartu 2017

Infoleht

HAPNIKU REDUTSEERUMISREAKTSIOONI UURIMINE RÄNIKARBIIDIST SÜNTEESITUD JA JÄRELAKTIVEERITUD NING KOOBALT-LÄMMASTIKUÜHENDIGA MODIFITSEERITUD SÜSINIKMATERJALIDEL HAPPELISES VESILAHUSES

Käesolevas töös uuriti ränikarbiidist sünteetiline süsinik ($C(SiC)$) järelaktiveerimise ja järelaktiveeritud süsiniku koobalti ning erinevate lämmastikuühenditega modifitseerimise mõju hapniku redutseerumise reaktsiooni (ORR) kineetikale happelises vesilahuses. Kõikide uuritavate katalüsaatormaterjalide korral kasutati füüsikalisteks ja elektrokeemilisteks karakteriseerimisteks madaltemperatuurset N_2 sorptsioonanalüüsi, pöörleva ketaselektroodi ning tsüklilise voltamperomeetria meetodeid. Analüüsi tulemustest selgus, et $C(SiC)$ järelaktiveerimine mõjutab ORR-i aktiivsust vähesel määral. Seevastu süsinikmaterjali modifitseerimine koobalti ja 2,2'-bipüridiini või 1,10-fenantroliiniga tõstab katalüsaatormaterjali aktiivsust oluliselt. Sünteetiline Co-N/C katalüsaatorid on aktiivsusest võrreldavad kirjanduses toodud Co-N/C materjalidega. Uuritud katalüsaatorite korral olid ORR-i aktiivsuse vähenemise kiirused enam kui kaks korda väiksemad kui senini kirjanduses toodud tulemustel.

Märksõnad: ränikarbiidist sünteetiline süsinik $C(SiC)$, CO_2 järelaktiveerimine, ORR, Co-N/C katalüsaatorid, PEMFC

CERCS klassifikatsioon: P401, elektrokeemia.

OXYGEN REDUCTION REACTION ON SILICON CARBIDE DERIVED CARBON AND COBALT-NITROGEN MODIFIED CARBON MATERIALS IN ACIDIC MEDIA

The aim of this study was to investigate the oxygen reduction reaction (ORR) on silicon carbide derived carbon ($C(SiC)$) activated with CO_2 as well as activated $C(SiC)$ modified with cobalt and nitrogen complexes, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline, in acidic media. The studied materials were characterized using low-temperature N_2 sorption analysis, rotating disc electrode and cyclic voltammetry methods. According to the measurements, activating the $C(SiC)$ with CO_2 had no significant effect on the catalytic activity of the carbon materials, whereas modifying the activated carbon with cobalt and nitrogen precursors increased the ORR activity of the catalysts noticeably. In addition, the synthesized Co-N/C catalysts displayed similar ORR activity compared to those published in the literature. However, the studied Co-N/C catalysts were noticeably more stable than established previously by other research groups.

Keywords: silicon carbide derived carbon, CO_2 activation, ORR, Co-N/C catalysts, PEMFC

CERCS classification: P401, electrochemistry.

Sisukord

Sissejuhatus	4
Kirjanduse ülevaade	6
Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement	6
Süsinikalusmaterjalid	7
Mitteväärismetallidel põhinevad katalüsaatormaterjalid	9
Hapniku redutseerumisreaktsioon happelises keskkonnas	10
Pöörleva ketaselektroodi meetod	10
Tsükliline voltamperomeetria	14
Madaltemperatuurine N ₂ sorptsioonanalüüs	16
Ekspirimendi metoodika	16
Ränikarbiidist sünteesitud süsiniku süntees ja järelaktiveerimine	16
Co-N/C katalüsaatorite süntees	17
Katalüsaatortindi valmistamine ja elektroodide ettevalmistus	18
Mõõtmiste metoodika	19
Tulemused ja arutelu	21
Füüsikaline karakteriseerimine – N ₂ sorptsioonanalüüs	21
Järelaktiveerimise mõju hapniku redutseerumise parameetritele süsinikmaterjalidel	23
Hapniku redutseerumine Co-N/C katalüsaatormaterjalidel happelises vesilahuses	29
Kokkuvõte	37
Summary	38
Tänuavaldused	39
Kasutatud kirjandus	40

Sissejuhatus

Viimaste aastakümnete jooksul on kujunenud väga aktuaalseks fossiilsete kütuste kasutamise kahjulik mõju maa atmosfäärile. Arenenud maades on suurimaks energiatarbimise sektoriks transport, moodustades kogu energiatarbest ligi 36% [1]. Seetõttu järjest enam pööratakse tähelepanu alternatiivsete energiaallikate väljaarendamisele, mille töö käigus eralduks võimalikult vähe kasvuhoonegaase. Sisepõlemismootori alternatiiviks sobiks polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement (ingl k *polymer electrolyte membrane fuel cell* ehk PEMFC), mis kasutab kütusena vesinikku ja omab kõrget võimsustihedust ning efektiivsust. Vesiniku kasutamine fossiilsete kütuste asemel vähendaks ühtlasi ka süsihappegaasi emissiooni atmosfääri ning pidurdaks kliima soojenemist. [1-7]

PEMFC-s on elektrienergia tootmise aluseks kiire ja madala ülepingega vesiniku oksüdeerumine ning aeglane ja kõrge ülepingega hapniku redutseerumine, viimase reaktsiooni tõhustamiseks on vaja kasutada katalüsaatorit. Klassikaliselt PEMFC rakendustes kasutatavad katalüsaatormaterjalid sisaldavad suurel hulgal platinat, mis on vähelevinud ja kallis metall [1,2,3,6-10]. Seetõttu panustatakse üha rohkem mitteväärismetallidel põhinevate katalüsaatorite arendamisele, millest kõige lootustandvamateks peetakse rauda või koobaltit ja erinevaid lämmastikku sisaldavaid komposiitmaterjale. [1,2,3,7-11]

Samuti on väga olulised katalüsaatorites kasutatava süsinikmaterjali omadused, sest hea alusmaterjal parandab katalüsaatori elektronjuhtivust, aktiivsust ja stabiilsust. Enamasti on levinud kommertsiaalsed süsinikpulbrid VulcanXC72®, Vulcan XC72R®, Black Pearl 2000, Ketjenblack®. [2-5,12-17]

Karbiididest sünteesitud süsinike eelisteks eelpool nimetatud kommertslike süsinikkandjate ees on rida füüsikalisi-elektrokeemilisi omadusi nagu suur eripind, muudetav poorijaotus ja poorsus ning katalüütiline aktiivsus. Lisaks kasutatava lähtekarbiidi muutmise ja sünteesitingimuste varieerimisega on võimalik vastavalt kasutuseelistustele muuta või mõjutada süsiniku eelpool nimetatud parameetreid järelaktiveerimisega. [2,3,15-20]

Käesoleva töö esmaseks eesmärgiks oli uurida hapniku redutseerumisreaktsiooni (ingl k *oxygen reduction reaction* ehk ORR) 0,1 M HClO₄ lahuses ränikarbiidist sünteesitud süsinikul ja selle

järelaktiveerimise mõju erinevatele füüsikalistele ja elektrokeemilistele parameetritele. Ränikarbiidist valmistatud süsinik valiti uurimiseks seetõttu, et see on teistest karbiididest sünteesitud süsinikest odavam [2,3,15-20].

Uurimistöö teiseks eesmärgiks oli leida alternatiivne katoodi materjal. Selleks modifitseeriti ränikarbiidist sünteesitud süsinikku mitteväärismetalliga (koobalt) ja kahe erineva orgaanilise lämmastikuühendiga (2,2'-bipüridiin ning 1,10-fenantroliin). Saadud materjalide katalüütilist aktiivsust ja stabiilsust hapniku redutseerumisreaktsiooni suhtes uuriti happelises vesilahuses.

Kirjanduse ülevaade

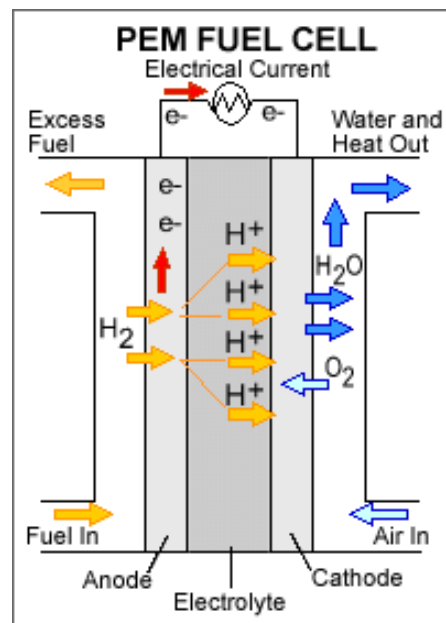
Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement

Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement (PEMFC) on seade, mis muundab keemilise energia tõhusalt elektrienergiaks. PEMFC eelis teiste energiaallikate ees on kõrge võimsustihedus, energia muundamise efektiivsus ning et selle töötamisel ei teki heitgaase. Samuti puuduvad PEMFC-l liikuvad osad, mistõttu on nendel madal müratase ja puudub kütuseelemendi osade mehaaniline kulumine. PEMFC töötemperatuur jääb vahemikku 10–80 °C. [1-6]

PEMFC-sid rakendatakse enamasti energiaallikadena transpordivahendites, kuid ka portatiivsetes ja statsionaarsetes elektrigeneraatorites. Transpordivahenditest varustatakse PEMFC-dega eelkõige sõiduautosid ning busse, mille võimsused ulatuvad 20 kW-st kuni 250 kW-ni. Portatiivsetes rakendustes kasutatakse PEMFC-sid elektriseadmete toiteks. Statsionaarseid suuremastaabilisi PEMFC süsteeme on võimalik kasutada elektrijaamades või elamutes elektri- ja soojusenergia koostootmiseks. [3,5,6]

Vaatamata oma headele omadustele on PEMFC-del ka puudusi. Kütuseelementide suurimateks probleemideks on nende kõrge maksumus ja madal stabiilsus. Peamiselt kasutatakse PEMFC-s katalüsaatorina haruldast väärismetalli – platinat, mis tingib ka kütuseelemendi kõrge hinna [2-6,21]. Katalüsaator moodustab kütuseelemendi koguhinnast ligi 15% [22]. Seetõttu on alternatiivsete katalüsaatormaterjalide arendamine väga tähtsal kohal. Välja on kujunenud kaks peamist arengusuunda: platinat hulga vähendamine ning mitteväärismetallidel põhinevate katalüsaatorite väljatöötamine. [2-6,12,21,23,24]

PEMFC kõige tähtsamaks osaks on elektrodidest ja neid eraldavast polümeerelektrolüütmembraanist moodustatud membraanelektroodisüsteem (joonis 1.). Kütusena kasutatav vesinik juhitakse elektrodidele gaasikanalitega varustatud süsinikplaatide abil. Anoodile juhitakse vesinik, mis elektrokeemilise protsessi tulemusena oksüdeerub prootoniteks. Reaktsiooni käigus vabanenud elektronid liiguvad läbi välise vooluahela katoodile ja anoodil tekkinud prootonid liiguvad läbi polümeerelektrolüütmembraani katoodile ning toimub hapniku redutseerumine. Kogu kütuseelemendi ühikrakus toimunud protsessi saadusteks on elektrienergia ning vesi. Lisaks eraldub kütuseelemendi töö käigus ka soojust. Kuna anoodil toimuv vesiniku oksüdeerumise protsess on kiire (võrrand 1), siis sellest tulenevalt on PEMFC elemendi efektiivsus ära määratud aeglase ja kõrge ülepingega hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirusega (võrrand 2). [2-6,21,23,25]



Joonis 1. PEMFC skeem [49].

Süsteemis toimuvaid elektrodireaktsioone kirjeldavad järgmised võrrandid [3,5,6]:



Süsinikalusmaterjalid

Üks võimalusi plaatina hulga vähendamiseks on modifitseerida suure eripinnaga poorseid alusmaterjale väärismetalli või mitteväärismetalli nanoosakestega. Enimkasutatavaks alusmaterjaliks on nanoporne süsinik, millele on sünteesitud plaatina nanoosakesed [2,3,4,6,13,15,17,21,26]. Süsinikkandja mõjutab nii katalüsaatormaterjali aktiivsust kui ka hapniku ja vee molekulide massitranspordi kiirust. Alusmaterjali suur eripind tagab metalli nanoosakeste ühtlase jaotuse ning suurendab elektrokeemiliselt aktiivset elektrodipinda. Kuna kommertsiaalsetes katalüsaatorites kasutataval nanoporsel süsinikpulbril, VulcanXC72® (Fuel Cell Earth), on suhteliselt väike eripind ($S_{BET} \approx 220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [16,17]) ja madal korrosioonitaluvus, on oluline uurida teisi sobivama

poorijaotuse ja suurema eripinnaga ning korrosioonikindlaid süsinikalusmaterjale. [2,4,5,12-17,27]

Sool-geel meetodil valmistatud süsinikaero-, ksero- ja krüogeelidel on võimalik eripinda ning pooride suurust täpselt reguleerida varieerides sünteesitingimusi [15,28,29]. Kõrget katalüütilist hapniku redutseerumise aktiivsust ja keemilist stabiilsust omavad nii ühe- kui ka mitmeseinalised süsiniknanotorud, mille aktiivsuse kasvu on seostatud süsiniknanotorude kõrge elektrijuhtivusega [15,17]. Samuti on leitud, et võrreldes VulcanXC72®-ga on mitmeseinalised süsiniknanotorud korrosioonikindlamad, sest nende puhul moodustub PEMFC töö käigus katalüsaatori pinnale vähem kütuseelemendi efektiivsust alandavaid pindoksiide (funktsionaalseid rühmi) [15]. Head keemilist aktiivsust on näidanud ka erilise struktuuriga süsinikust nanosarved ja -poolid [15,30].

Üheks võimalikuks katalüsaatori alusmaterjaliks on karbiididest sünteesitud süsinik, millel on sobiv eripinna suurus ja kontrollitav poorijaotus. Karbiididest sünteesitud süsinike sünteesiks saab kasutada väga erinevaid karbiide, näiteks Mo_2C , TiC , WTiC_2 , WC , SiC . Loetletud karbiidide hulgast on odavam ränikarbiid (SiC). Taoliste süsinike hierarhiline struktuur sõltub oluliselt sünteesimeetodist, tingimustest ja lähtekarbiidi struktuurist. Teiste sünteesimeetodite seas on süsinike sünteesiks kasutatud karbiidide lagundamist superkriitilises vees ja nende termilist lagundamist. Enamlevinud karbiididest sünteesitud süsinike sünteesimeetod on aga kõrgtemperatuurne halogeenimine, mille käigus eemaldatakse halogeenimise teel lähtekarbiidi struktuurist metalliaatomid. Selle tulemusena saavutatakse süsinike suur eripind ja poorne struktuur. [14,18,19,31,32]

Karbiididest sünteesitud süsinike eripinna suurendamiseks ja poorijaotuse muutmiseks viiakse läbi sünteesitud süsinike järelaktiveerimine, mille käigus avatakse süsinikmaterjalis olevad võimalikud suletud poorid. Üheks aktiveerimise võimaluseks on töödelda süsinikke oksüdeeriva gaasiga, näiteks veeauru, hapniku või CO_2 -ga. Selle käigus eemaldatakse materjalist süsiniku aatomeid, mille tagajärjel suletud poorid avanevad ning olemasolevad poorid suurenevad. Samuti võivad süsiniku pinnale tekkida hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad. Erinevad uurimistööd on näidanud, et varieerides kasutatavat gaasi, aktiveerimise temperatuuri ja kestust on võimalik saavutada PEMFC-de katalüsaatoriteks sobiva eripinna ning poorsusega süsinikmaterjale. [14,15,18,19,20,32,32]

Mitteväärismetallidel põhinevad katalüsaatormaterjalid

Plaatinakatalüsaatoritega võrreldav ORR-i aktiivsus on saavutatud lämmastiku ja erinevate üleminekumetallide ühenditega (M-N/C (M = Co, Fe, Ni jne)) modifitseeritud süsinikkandjatel. Selliste materjalide puhul sõltub nii ORR-i aktiivsus kui ka stabiilsus oluliselt lähteainete valikust ja sünteesitingimustest. Parim aktiivsus on saadud kasutades metallprekursorina Fe ja Co soolaid. Lisaks mõjutab katalüsaatori aktiivsust ka metalli kogus materjalis. On leitud, et optimaalne metalli massiprotsent süsiniku suhtes peaks jääma vahemikku 0,1-10% [9]. Bron jt leidsid, et suurem metalli massiprotsent katalüsaatoris tekitab kristallilisi metalliühendeid ja need ei oma ORR-i katalüütilist aktiivsust [11]. Orgaaniliste ligandide valik lämmastiku allikana on seevastu palju laiem. ORR-i suhtes aktiivseid katalüsaatoreid on saadud erinevate süsinikkandjate, Fe- ja Co-soolade ning lämmastikuühendite, näiteks saleeni (N,N'-bis(salitsülideen)etüleendiamiin) [8], ftalotsüaniini [9], 1,10-fenantroliini (Phen) [7,11], 2,2'-bipüridiini (Bipyr) [10], kasutamisel. Materjalide aktiivsus sõltub nii lämmastiku sisaldusest kui ka selle vormist orgaanilises lähteaines. On leitud, et püridiinsi lämmastiku olemasolu ühendis tõstab materjali ORR-i katalüütilist aktiivsust [7,10]. [1,2,4,7-11]

Kuumtöötamise temperatuuri (100-1100 °C) mõju katalüsaatori aktiivsusele on uuritud süstemaatiliselt [9]. Taoliste M-N/C katalüsaatormaterjalide aktiivsus ja stabiilsus saavutatakse kõrgetemperatuurisel pürolüüsil, mis viiakse läbi inertgaasi, argooni või lämmastiku keskkonnas. Optimaalne pürolüüsiteperatuur sõltub nii metallprekursorist kui ka lämmastikuühendist, kuid jääb enamasti vahemikku 700-900 °C [7,11]. 900 °C juures pürolüüsides on täheldatud lämmastiku sisalduse vähenemist materjalis [7,10]. Samuti on leitud, et optimaalset pürolüüsiteperatuuri mõjutab ka kasutatav süsinikkandja. Vaatamata ulatuslikele uuringutele pole veel selge, kuidas täpselt kuumtöötlus katalüsaatorite aktiivsust ja stabiilsust parandab. [1,7-11]

Plaatinat sisaldavate katalüsaatoritega võrreldav ORR-i aktiivsus on saadud mitmete sünteesitud M-N/C katalüsaatormaterjalidega, kuid taoliste materjalide stabiilsus pole veel komertsiaalselt rakendusteks piisavalt hea. Samas on sünteesitud väga hea stabiilsusega M-N/C katalüsaatoreid, mis on jällegi ORR-i suhtes väheaktiivsed. Seetõttu on väga oluline uurida uute M-N/C katalüsaatorite aktiivsuse kõrval ka nende elektrokeemilist stabiilsust. [1,2,4,7-11]

Hapniku redutseerumisreaktsioon happelises keskkonnas

Standardtingimustes on ORR-i kineetika väga aeglane ning sõltub nii uuritavast keskkonnast kui ka kasutatavast katalüsaatorist. [8,9,10,13,33,34]

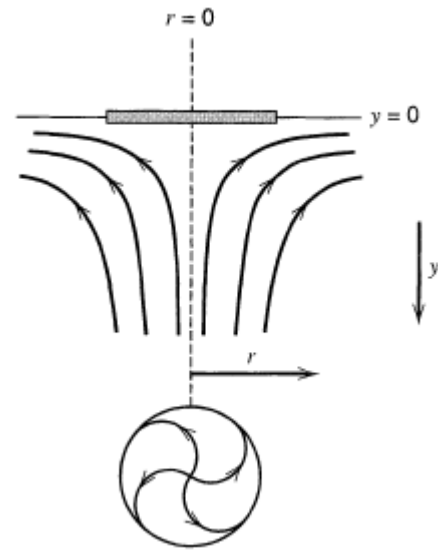
Happelises lahuses saab ORR toimuda kas 4-elektronse protsessina, mille käigus redutseerub hapnik veeks võrrandi 3 järgi, või 2-elektronse protsessina, mille korral redutseerub hapnik vesinikperoksiidiks (võrrand 4). Vesinikperoksiid võib seejärel desorbeeruda või veel kahe elektroni liitmisel redutseeruda edasi veeks (võrrand 5). Sellisel juhul on tegemist 2+2-elektronse protsessiga. Hapniku redutseerumine sõltub oluliselt kasutatavast elektrodimaterjalist. Süsinikmaterjalidele on iseloomulik vesinikperoksiidi tekkimine ehk tegu on 2-elektronse protsessiga. Võimalikud ORR-i reaktsioonivõrrandid koos standardpotentsiaalidega on [9,10,33,34,35]:



Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetodit (ingl k *rotating disk electrode* ehk RDE) kasutatakse reaktsiooni mehhanismi ja kineetika uurimiseks. RDE meetodi põhikomponendiks on elektrolüüdi lahusesse sukeldatud ja pöörlema pandud kettakujuline elektrood. Ketaselektrood koosneb elektroodist ning selle ümber asetsevast isolaatormaterjali kihist (tavaliselt teflon). Elektroodina kasutatakse kas klaassüsinikku, grafiiti, platinat või kulda. Elektrood pannakse pöörlema rotaatori abil. [5,33,36]

Ketaselektroodi pöörlemine põhjustab elektroodi läheduses oleva elektrolüüdi lahuse liikumist. Elektroodi pinnal hakkab lahus liikuma elektroodi pöörlemiseljust eemale ja samal ajal tekib elektroodi pinnaga ristisuunas täiendav lahusevoog. Lahuse sellist liikumist saab vaadelda kui ühte tervikut, milles voolamiskiirus sõltub kaugusest elektroodi pinnast. Lahuses saab toimuda aineosakeste liikumine difusiooni, konveksiooni ja migratsiooni teel. Nendest viimane kirjeldab laetud osakeste liikumist elektrivälja toimel ning neutraalse hapniku molekuli puhul seda arvestama ei pea ja seetõttu on olulised vaid difusioon ning konveksioon. Liikudes elektroodist kaugemale, lahuse voolamiskiirus suureneb kuni hetkeni, mil voolamiskiirus muutub konstantseks. Sellist kaugust nimetatakse difusioonikihi paksuseks δ_0 (cm). [33,36,37]



Joonis 2 Pöörleva ketaselektroodi all tekkiva lahusevoo skeem [36].

Elektroodi pinnale lähenedes suureneb aga lahuse koguliikumises difusiooni osakaal ja väheneb hapniku kontsentratsioon. Võttes aluseks difusioonikiiruse avaldise ja Faraday elektrolüüsiseaduse, saab kirja panna difusioonivoolutiheduse avaldise:

$$j = n * F * D_O * \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_0}, \quad (10)$$

kus n on protsessis üleminevate elektronide arv, F Faraday arv ($C \text{ mol}^{-1}$), D_O hapniku difusioonikoefitsient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), c_O^0 , c_O^s vastavalt hapniku kontsentratsioon lahuses ja elektroodi pinnal (mol cm^{-3}). [36,37]

Elektroodi pinnal läheneb hapniku kontsentratsioon nullile ja seega suureneb difusioonivoolutihedus kuni maksimaalse väärtuseni, mida nimetatakse piiriliseks difusioonivoolutiheduseks j_d :

$$j_d = n * F * D_O * \frac{c_O^0}{\delta_0}. \quad [36,37] \quad (11)$$

Elektroodi pöörlemisest põhjustatud lahuse liikumist kirjeldavad hüdrodünaamilised võrrandid.

Ketaselektroodi sümmeetria tõttu sõltub hapniku kontsentratsioon vaid ühest koordinaadist (x) ehk kaugusest elektroodi pinnast. Hapniku kontsentratsiooni muutumise kiirus difusiooni tõttu on avaldatav Fick'i II seadusega:

$$\frac{\partial c_0}{\partial t}_{\text{difusioon}} = D_0 * \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2}. [36] \quad (12)$$

Konvektsioonist tingitud hapniku kontsentratsiooni muutumise kiirus on avaldatav järgmiselt:

$$\frac{\partial c_0}{\partial t}_{\text{konvektsioon}} = v_x * \frac{\partial c_0}{\partial x}. [36] \quad (13)$$

Valemis 14 tähistab v_x lahuse voolamiskiirust (cm s^{-1}) elektroodi pinnaga ristisuunas:

$$v_x = -0,51 * \omega^{3/2} * \vartheta^{-1/2} * x^2, \quad (14)$$

kus ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}) ja ϑ lahuse kinemaatiline viskoossus ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). [36]

Statsionaarses olekus läheneb elektroodi pinnal hapniku kontsentratsioon nullile ning pinna lähedal on kontsentratsioonigradient konstantne. Sellises olekus on difusioonist ja konvektsioonist tingitud massiülekanne protsessid võrdsete kiirustega:

$$\frac{\partial c_0}{\partial t}_{\text{difusioon}} = \frac{\partial c_0}{\partial t}_{\text{konvektsioon}} \quad (15)$$

ehk

$$D_0 * \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2} = v_x * \frac{\partial c_0}{\partial x}. [36] \quad (16)$$

Tehes asenduse võrrandist 14 võrrandisse 16 ning lahendades saadud võrrandi tingimusel $x = 0$, on tulemuseks [36]:

$$\frac{\partial c_0}{\partial x}_{x=0} = 1,1193 * c_0^0 * \left(\frac{3 * D_0 * \omega^{-3/2} * \vartheta^{1/2}}{0,51} \right)^{-1/3}. \quad (17)$$

Asendades saadud võrrandi 17 võrrandisse 10, on tulemuseks piirilise difusioonivoolutiheduse võrrand ehk Levichi võrrand [33,34,36]:

$$j_d = 0,62 * n * F * D_O^{2/3} * \omega^{1/2} * \vartheta^{-1/6} * c_O^0. \quad (18)$$

Levichi võrrand kehtib, kui massiülekanne on reaktsiooni kiirust limiteeriv etapp. Sellisel juhul on piirilise difusioonivoolutiheduse sõltuvus elektroodi pöörlemiskiiruse ruutjuurest lineaarne. Antud sõltuvuse tõusust saab arvutada kas reaktsioonis osalevate elektronide arvu, hapniku difusioonikoefitsienti, lahuse kinemaatilist viskoossust või hapniku kontsentratsiooni lahuses. [34,36]

Kiire massiülekanne puhul on reaktsiooni kiirust limiteeriv etapp laenguülekanne protsess. Sellisel juhul saab summaarset voolutihedust kirjeldada Koutecky-Levichi võrrandiga [5,8,12,13,24,33,34]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B * \omega^{1/2}}, \quad (19)$$

kus j on summaarne voolutihedus ja j_k on laenguülekanne protsessist tulenev voolutihedus ehk kineetiline voolutihedus. Koefitsienti B kasutatakse tihti nii Koutecky-Levichi kui ka Levichi võrrandite lihtsustamiseks ning on kirjeldatav järgnevalt:

$$B = 0,62 * n * F * D_O^{2/3} * \vartheta^{-1/6} * c_O^0. \quad (20)$$

Summaarse voolutiheduse kineetilist komponenti saab kirjeldada võrrandiga [36]:

$$j_k = n * F * k * c_O^0, \quad (21)$$

kus k on heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant (cm s^{-1}).

Võrrandi 19 alusel koostatud $\frac{1}{j}$ ja $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ lineaarse sõltuvuse vabaliikmest on võimalik määrata kineetilise voolutiheduse (j_k) väärtuseid, millest omakorda on võimalik leida protsessis üleminevate elektronide arv. Kineetilise voolutiheduse väärtuseid võib arvutatada ka võrrandi alusel [5,34,36]:

$$j_k = \frac{j_d * j}{j_d - j}. \quad (22)$$

Kasutades leitud j_k väärtuseid konstrueeritakse E ja $\log j_k$ sõltuvus, mida nimetatakse ka Tafeli sõltuvuseks. Antud sõltuvuse lineaarse ala tõusu väärtust nimetatakse Tafeli tõusuks. Tõusu väärtus kirjeldab elektrokeemilise reaktsiooni kineetikat. Plaatinaelektroodidel saavutatakse ORR-i puhul tavaliselt kaks tõusu väärtust, 60 mV dec^{-1} ning 120 mV dec^{-1} . Tõusu väärtuse 60 mV dec^{-1} puhul adsorbeerub hapnik katalüsaatori pinnale Temkini isotermi järgi, kuid väärtuse 120 mV dec^{-1} korral Langmuiri isotermi järgi ning kiirust limiteerivaks staadiumiks on esimese elektroni üleminek hapniku molekulile. E ja $\log j_k$ sõltuvuse tõusust on võimalik leida reaktsioonis üleminevate elektronide arvu või ülekandekoefitsiendi väärtust. [33,34,36,38,39,40]

Katalüsaatorite aktiivsuse hindamisel ja võrdlemisel kasutatakse tihti suurust nimetusega poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$), mis on elektroodi potentsiaali väärtus, kus voolutihedus on võrdne poolega piirilisest difusioonivoolutihedusest (j_d). ORR-i uurimisel kehtib üldine seaduspärasus: mida positiivsem on poollainepotentsiaal, seda katalüütiliselt aktiivsem on katalüsaator. [14,36, 41]

Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (ingl k *cyclic voltammetry* ehk CV) võimaldab uurida analüütide redoksomadusi. CV mõõtmiste käigus rakendatakse tööelektroodile potentsiaal ning registreeritakse töö- ja võrdluselektroodi vahele tekkinud pinge ning töö- ja abielektroodi vahele tekkinud voolutugevus. Tööelektroodile rakendatud pinget muudetakse ajas lineaarselt kolmnurkse potentsiaaliprogrammiga. Alustatakse algpingest E_{alg} , mida kas suurendatakse või vähendatakse lõpp-pingeni $E_{\text{lõpp}}$. Seejärel muudetakse pinget vastupidises suunas tagasi algväärtuseni E_{alg} . Saadud tsüklit on võimalik sõltuvalt mõõtmiste iseloomust korrata, kuid tüüpiliselt piirduakse ühe tsükliga. [5,33,36,42-46,]

Mõõdetud potentsiaali ja voolutugevuse sõltuvus esitatakse graafiliselt, nn voltamperogrammna. Tööelektroodile rakendatud potentsiaali tõttu toimuma hakanud elektronvahetusprotsess avaldub graafikul voolutugevuse suurenemisena. Voolutugevuse väärtuse määrab protsessis osaleva analüüdi kontsentratsioon elektroodi pinnal. Kiire elektronvahetuse korral tekib olukord, kus analüüdi difusioon elektroodi pinnale on aeglasem kui laenguülekandeprotsess ning voolutugevus kahaneb. Seetõttu tekivad voltamperogrammidel CV mõõtmistele iseloomulikud piigid, mis

väljendavad elektrodireaktsioonide toimumist. Piikide voolutihedused on täielikult pöörduva reaktsiooni korral arvutatavad Randles-Ševcik valemiga [33,36,44,47]:

$$j_p = 2,69 * 10^5 * n^{3/2} * D^{1/2} * C * \nu^{1/2}, \quad (23)$$

kus j_p on voolutihedus piigi potentsiaalil ($A \text{ cm}^{-2}$), n on elektrodireaktsioonis üleminevate elektronide arv, D on analüüdi difusioonikoefitsient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C on analüüdi kontsentratsioon (mol cm^{-3}) ja ν on elektroodi potentsiaali laotuskiirus ($V \text{ s}^{-1}$). [33,36,42-46]

Mittepöörduva reaktsiooni korral peab arvestama ka elektronide ülekandekoefitsiendiga (α) ning voolutihedused piikide potentsiaalil on arvutatavad valemiga:

$$j_p = 2,99 * 10^5 * \alpha^{1/2} * n^{3/2} * D^{1/2} * C * \nu^{1/2}. \quad [36,47] \quad (24)$$

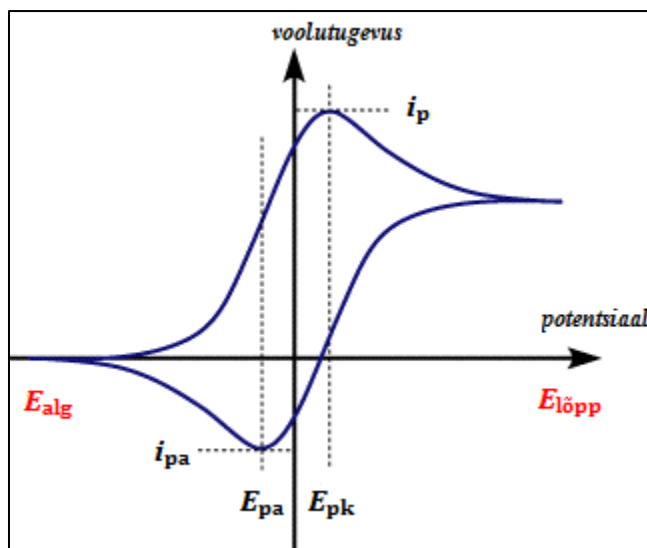
Piigi potentsiaali voolutiheduse ja laotuskiiruse ruutjuure võrdeline sõltuvus näitab, et tegu on difusioonilimeeritud protsessiga. [33,36,43,44]

Algpotentsiaal valitakse nii, et selle rakendamisel ei toimuks süsteemis elektrolüüsi. Seejärel hakatakse potentsiaali vähendama. Piisavalt negatiivsel potentsiaali väärtusel algab analüüdi redutseerumine. Potentsiaali pöörsuunalisel muutmisel algab piisavalt positiivsel potentsiaali väärtusel redutseerunud analüüdi oksüdeerumine. Niisiis väljendavad redoksprotsesse vastavalt katood- ja anoodvool. Ideaalsete pöörduvate redokspaaride korral on võimalik katood- ja anoodpiikide lahknemisest (ΔE_p) välja arvutada elektrodiprotsessis osalenud elektronide arv järgneva valemiga [36,43-46]:

$$n \cong \frac{0,059 \text{ V}}{E_{pa} - E_{pk}} = \frac{0,059 \text{ V}}{\Delta E_p}, \quad (25)$$

kus E_{pa} on anoodpiigi potentsiaali väärtus (V) ja E_{pk} on katoodpiigi potentsiaali väärtus (V). [33,36,42-45]

Näide voltamperogrammist on toodud joonisel 3, kus on näha piikide potentsiaalide ja voolutugevuste väärtuste leidmine.



Joonis 3. Harilik CV voltamperogramm [48].

Madaltemperatuurne N₂ sorptsioonanalüüs

N₂ sorptsioonanalüüs on süsinikmaterjalide eripinna, pooride ruumala ning pooride jaotuse karakteriseerimise meetod, mis põhineb gaasi sorbeerumisel uuritava materjali pinnal ja poorides. Analüüsi käigus registreeritakse konstantsel temperatuuril ($T = 77\text{ K}$) adsorbaadi (vedel N₂) koguse ja osarõhu vaheline sõltuvus, mida nimetatakse adsorptsiooni isotermiks. Saadud isotermi kuju järgi saab hinnata materjali poorsust ning isoterme tõlgendatakse kvantitatiivselt Brunauer-Emmett-Telleri (BET) ja mittelokaalse tihedusfunktsionaali mudelite alusel. [18,19,20,50]

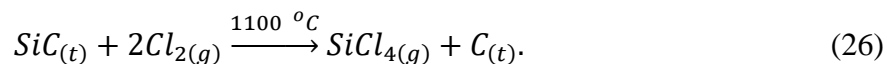
BET teooria korral arvutatakse uuritava materjali eripind sellele adsorbeerunud gaasi monokihis olevate molekulide arvu kaudu. Materjali summaarse pooriruumala leidmiseks küllastatakse poorid adsorbeeruva gaasiga, mille kogus arvutatakse kasutatava gaasi parameetritest. Mikropooride (diameeter $< 2\text{ nm}$) ruumala ja eripinda karakteriseeritakse statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetodiga. Materjalide mikro- ja mesopooride jaotust analüüsitakse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria alusel. [18,19,20,50]

Eksperimendi meetoodika.

Ränikarbiidist sünteesitud süsiniku süntees ja järelaktiveerimine

Süsinikmaterjalide sünteesiks kasutati ränikarbiidi (SiC, 98,5%, 320 grit powder, Alfa Aesar), mis asetati kvartsalusel reaktorisse ja kloreeriti (AGA, 99,99%, gaasi voolukiirus 100 ml min^{-1}) temperatuuril 1100 °C .

Poorse süsiniku sünteesi reaktsiooni kirjeldab võrrand [18,19,20]:



Reaktsiooni kõrvalproduktid eemaldati reaktorist argooni vooluga (AGA, 99,999%, gaasi voolukiirus 100 ml min⁻¹). Saadud süsinikmaterjali järeltöödeldi vesinikuga (elektrolüüser, 99,9999%) 900 °C juures 1,5 tundi, et eemaldada erinevate klooriühendite jäägid. [18,19,20]

Erineva poorsuse saavutamiseks antud süsinikmaterjali järelaktiveeriti süsihappegaasi keskkonnas (AGA, 99,99%, gaasi voolukiirus 50 ml min⁻¹) temperatuuril 950 °C ning varieeriti protsessi kestust (3, 6 või 9 tundi). Aktiveerimisprotsessi lõppedes töödeldi materjale uuesti 900°C juures tund aega vesinikuga, et eemaldada pinnalt ja pooridest hapnikuühendid. Saadud süsinikmaterjalide nimetused, neile vastavad järelaktiveerimise kestused ja järelaktiveerimise massikaod on esitatud tabelis 1, millest selgub, et pikem aktiveerimisaeg vähendab süsinikmaterjali saagist. [18,19]

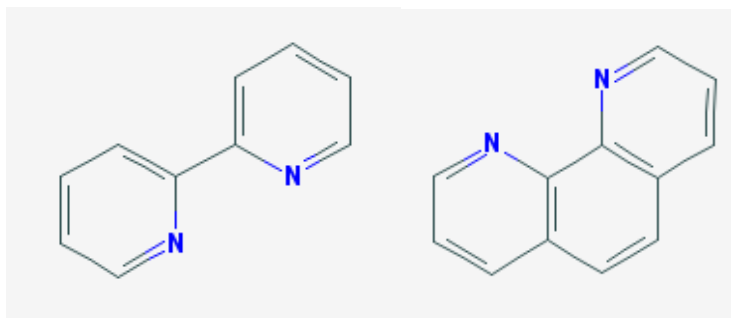
Süsinikmaterjali nimetus	Järelaktiveerimise kestus (tundides)	Massikadu (%)
C(SiC)A0	-	8 (sünteesil)
C(SiC)A1	3	19
C(SiC)A2	6	45
C(SiC)A3	9	67

Tabel 1. Sünteesitud süsinikmaterjalide nimetused, järelaktiveerimise kestused ja massikaod.

Co-N/C katalüsaatorite süntees

Erinevad Co-N/C katalüsaatorid sünteesiti viites 7 toodud eeskirja järgi kasutades alusmaterjalina C(SiC)A1, metallprekursorina heksamiinkoobalt(III)kloriidi ([Co(NH₃)₆]Cl₃, ≥99,0%, Fluka) ning lämmastikuligandina orgaanilisi lämmastikuühendeid 2,2'-bipüridiin (ReagentPlus®, ≥ 99%, Sigma-Aldrich) või 1,10-fenantroliin (≥ 99%, Aldrich) (joonis 4). Esmalt kaaluti vastav kogus (tabel 2) metallisoola (Co sisaldus 10% süsiniku koguse suhtes) ja lämmastikuühendit (moolsuhe metallisoola suhtes 2:1) ning lahustati eraldi umbes 15 ml Milli-Q⁺ vees. Seejärel lisati lahused ümarkolbi, kus saadud suspensiooni segati 1 h magnetsegajal. Seejärel lisati kolbi süsinikpulber ja segati veel kaks tundi. Homogeensuse tagamiseks töödeldi saadud suspensiooni ultrahelivannis. Vesi eemaldati suspensioonist rotaatoraurustiga (rõhk 50 mbar, temperatuur 75 °C, pöörlemiskiirus 30 pööret min⁻¹ (p min⁻¹)). Saadud kuiv pulber asetati kvartsalusel reaktorisse ja pürolüüsiti 1,5 h

argooni keskkonnas (voolukiirus 200 ml min⁻¹) temperatuuril 800 °C. Antud meetodil sünteesiti kaks katalüsaatormaterjali ja vastavalt kasutatud lämmastikuühendile tähistatakse neid töös lühenditega Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1. Mõlema materjali puhul oli pürolüüsamise saagis ~70% (tabel 2).



Joonis 4. 2,2'-bipüridiin [51] ja 1,10-fenantroliin [52].

Parameeter	Co-Bipyr/C(SiC)A1	Co-Phen/C(SiC)A1
C(SiC)A1 kaalutis (mg)	99,13	107,75
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ kaalutis (mg)	47,48	46,09
N-ligandi kaalutis (mg)	52,56	67,34
Materjali kuivkaal enne pürolüüsi (mg)	151,6	100,4
Materjali kuivkaal pärast pürolüüsi (mg)	100,3	71,6
Saagis (%)	66,16	71,31

Tabel 2. Lähteainete ja Co-N/C materjalide kogused ning reaktsiooni saagised.

Katalüsaatortindi valmistamine ja elektroodide ettevalmistus

Süsinikmaterjalist või sünteesitud Co-N/C katalüsaatorist valmistati nn tint lisades kaalutud uuritavale materjalile vajalik kogus isopropanooli (Sigma-Aldrich, 99,0%), Nafion® 117 lahust (Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry, ~5%) ning Milli-Q⁺ vett. Homogeense tindi saamiseks segati valmistatud segu 1h jooksul ultrahelivannis. [14,26,31,32,41]

Enne uuritava tindiga katmist, kasutatavad teflonümbrisega klaassüsinikelektroodid puhastati ja poleeriti alumiiniumoksiidi pulbri suspensiooniga (MicroPolish™ Alumina 0,3 µm, Buehler). Suspensiooni jäädgid eemaldati rohke Milli-Q⁺ veega loputades ning täiendava puhastusega ultrahelivannis. Poleeritud elektroodidele kanti 9 µl katalüsaatori tinti ning lasti kuivada

temperatuuril 22 ± 1 °C. Mõõtmisteks kaeti tindiga vähemalt 4 klaassüsinikelektroodi. [14,26,31,32,41]

Mõõtmiste metoodika

Eksperimentaalsed mõõtmised teostati viiekaelalises klaasist mõõterakus (joonis 5) kasutades kolmeelektroodset konfiguratsiooni. Tööelektroodina kasutati katalüsaatormaterjaliga kaetud klaassüsinikelektroodi ($S = 0,196 \text{ cm}^2$), võrdluselektroodina küllastatud kalomelelektroodi küllastatud KCl lahuses (SCE, REF421, *Radiometer analytical*) ($316,7 \pm 2,7 \text{ mV}$ vs RHE) ning abielektroodina suure pindalaga plaatinavõrku. Et vältida elektrolüüdi lahuse saastumist Cl^- ionidega, ühendati võrdluselektrood rakuga Luggini kapillaari kaudu, mis pingelanguse vähendamiseks asetati tööelektroodile võimalikult lähedale. Mõõtmised teostati 0,1 M HClO_4 lahuses, mis valmistati perkloorhappest (Fluka Analytical, Sigma-Aldrich, 67-72%). [14,26,31,32,41]

Kõik mõõtmiste teostamiseks ja lahuste valmistamiseks kasutatavad klaasist katsevahendid ja laborinõud pesti eelnevalt väävelhappe (kontsentreeritud H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, 95,0-97,0%) ja vesinikperoksiidi (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, 30%) 80°C -ni kuumutatud seguga. Happega täidetud nõud jäeti umbes tunniks seisma ja jahtuma. Seejärel loputati kõik nõud esialgu rohke koguse destilleeritud



Joonis 5. Mõõtesüsteem.

veega ning viimaks Milli- Q^+ veega. Puhas elektrokeemiline rakk täideti Milli- Q^+ veega ja jäeti katse alguseni korgiga kaetult seisma ning ülejäänud nõud asetati kuivatuskappi.

Mõõtmiste teostamiseks loputati mõõterakk elektrolüüdi lahusega (0,1 M HClO_4). Seejärel täideti Luggini kapillar ning mõõterakk elektrolüüdi lahusega. Mõõterakk ühendati mõõteseadmete ning gaasivoolutoruga. Süsteem küllastati argooniga (Linde AGA, 99,9999%) ning viidi läbi

mõõtmiste-eelne tsükliline voltamperomeetria elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} ja pöörlemiskiirusel 800 p min^{-1} potentsiaalide vahemikus $0,91$ kuni $-0,11 \text{ V vs SCE}$ kuni voolutiheduse väärtuste stabiliseerumiseni. Samasugune voolutiheduste stabiliseerimise protsess viidi läbi ka hapnikuga (Linde AGA, puhtus 5,0) küllastatud süsteemis. Seejärel korraldati antud protseduure. Tsükleerimiste käigus teostati ka impedantsspektroskoopia mõõtmised elektrolüüdi lahusekihi takistuse määramiseks [36,14]. Elektrolüüdi lahuse takistuse väärtuseks saadi $23 \pm 1 \Omega$, mida kasutati mõõdetud voolutiheduste korrigeerimiseks oomilise pingelanguse suhtes. [14,26,31,32,41]

Mõõtmiste teostamiseks kasutati Pine rotaatorit (Pine Instrumental Company) ja Gamry Reference 600TM (Gamry Instruments) potentsiostaati ning katseandmed registreeriti Gamry Instruments Framework tarkvara abil.

Mõlema gaasikeskkonna jaoks teostati RDE mõõtmised konstantsel laotuskiirusel (10 mV s^{-1}). varieerides ketaselektroodi pöörlemiskiirust: $0, 500, 800, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 \text{ p min}^{-1}$. [14,26,31,41]

Tsüklilise voltamperomeetria korral varieeriti laotuskiirust: $5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200 \text{ mV s}^{-1}$. Enne iga mõõtmist küllastati lahust vajaliku gaasiga. [14,26,31,41]

Kõikide uuritud materjalidega teostati vähemalt neli korduskatset, et veenduda süsteemi reprodutseeritavuses. Mõõteviga oli ligikaudu 5%.

Tulemused ja arutelu

Füüsikaline karakteriseerimine – N₂ sorptsioonanalüüs

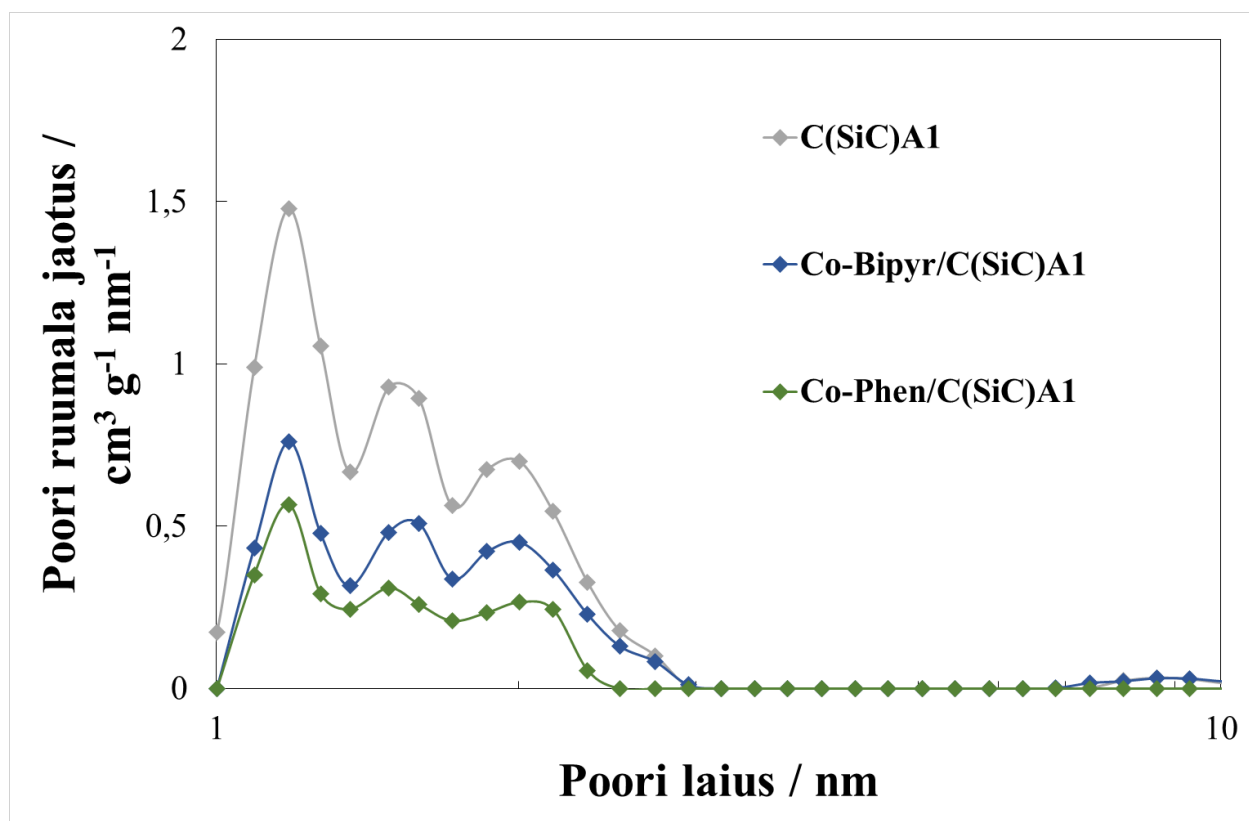
Uuritavate katalüsaatormaterjalide füüsikalisi omadusi analüüsiti madaltemperatuurse N₂ sorptsiooni mõõtmistega. Analüüsi tulemustest (tabel 3) selgub, et mida kauem kestis järelaktiveerimine, seda suurem on saadud materjali eripind (S_{BET}), mikropooride eripind (S_{micro}), mikropooride ruumala (V_{micro}) ja pooride summaarne ruumala (V_{tot}). Algne süsinikmaterjal C(SiC)A0 on peamiselt mikropoorne ($V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}} = 0,90$). Kuna mikropooride ja kogu pooride ruumala suhe ($V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$) veidi väheneb järelaktiveerimise kestuse pikenemisel, siis võib järeldada, et järelaktiveerimise käigus avanevad valdavalt suletud mikropoorid ning olemasolevad poorid veidi suurenevad ehk materjal muutub järelaktiveerimise käigus mesopoorsemaks. Suurim V_{micro} ja V_{tot} suhte muutus toimub 3-tunnisel järelaktiveerimisel CO₂-ga.

Materjal	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$
C(SiC)A0	1172	1132	0,52	0,58	0,90
C(SiC)A1	1639	1575	0,72	0,83	0,87
C(SiC)A2	2116	2009	1,02	1,19	0,86
C(SiC)A3	2160	2049	1,05	1,24	0,85
Co-Bipyr/C(SiC)A1	988	960	0,44	0,49	0,90
Co-Phen/C(SiC)A1	641	634	0,29	0,32	0,90
Pt-Vulcan [53]	180	107	0,05	0,41	0,12

Tabel 3. Uuritavate katalüsaatormaterjalide N₂ sorptsioonanalüüsi tulemused.

Võrreldes alusmaterjalina kasutatud süsiniku C(SiC)A1 ja sünteesitud Co-N/C materjalide eripinna väärtusi (tabel 3) selgub, et süsinikkandja modifitseerimine koobalti ja lämmastikuühendiga vähendab oluliselt saadud materjali eripinda. Kui eripinna erinevus C(SiC)A1 ja Co-Bipyr/C(SiC)A1 vahel on $\sim 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siis Co-Phen/C(SiC)A1 korral väheneb materjali eripind ligi $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ võrreldes alusmaterjalina kasutatud C(SiC)A1 eripinnaga. Mõlemad sünteesitud

Co-N/C materjalid on sarnaselt alusmaterjaliga valdavalt mikropoorsed ($V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}} = 0,90$). Jooniselt 6 selgub, et C(SiC)A1 modifitseerimisel koobalti ja lämmastikuühendiga väheneb küll materjalide eripind ja pooride hulk, aga ei muutu keskmine poori laius ega ka pooride ruumalaline jaotus.

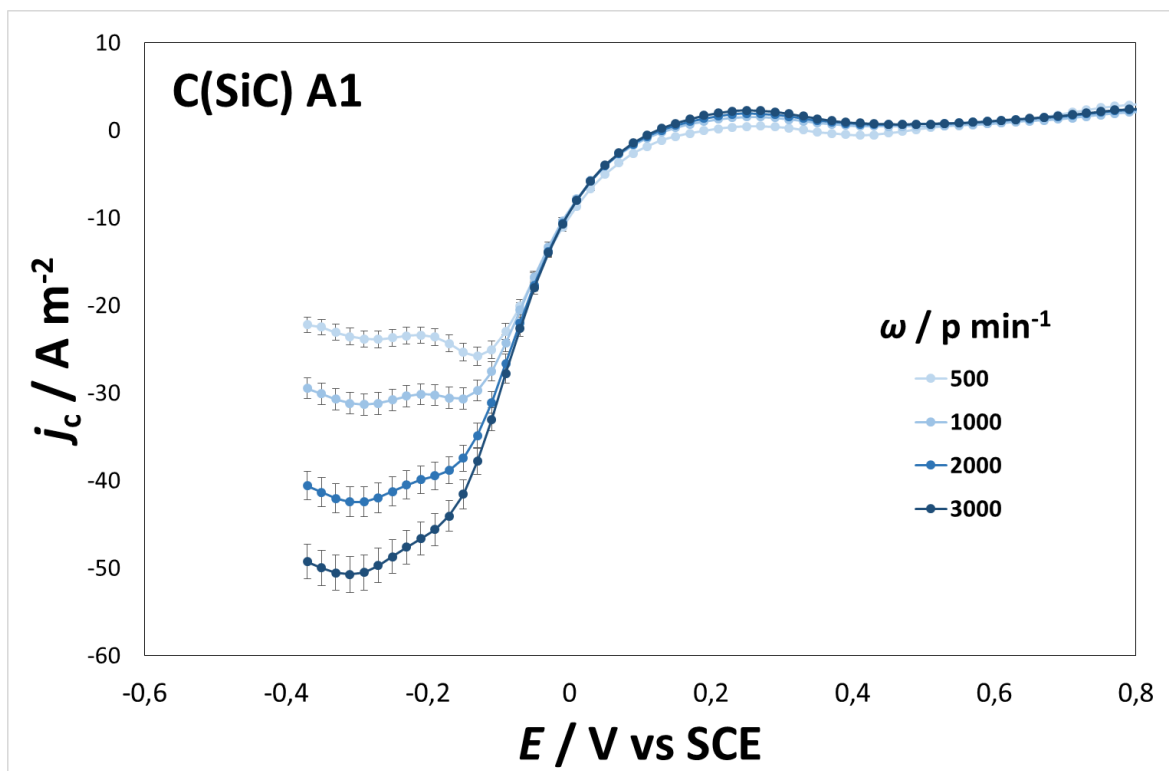


Joonis 6. Materjalide C(SiC)A1, Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1 poorijaotused.

Järelaktiveerimise mõju hapniku redutseerumise parameetritele süsinikmaterjalidel

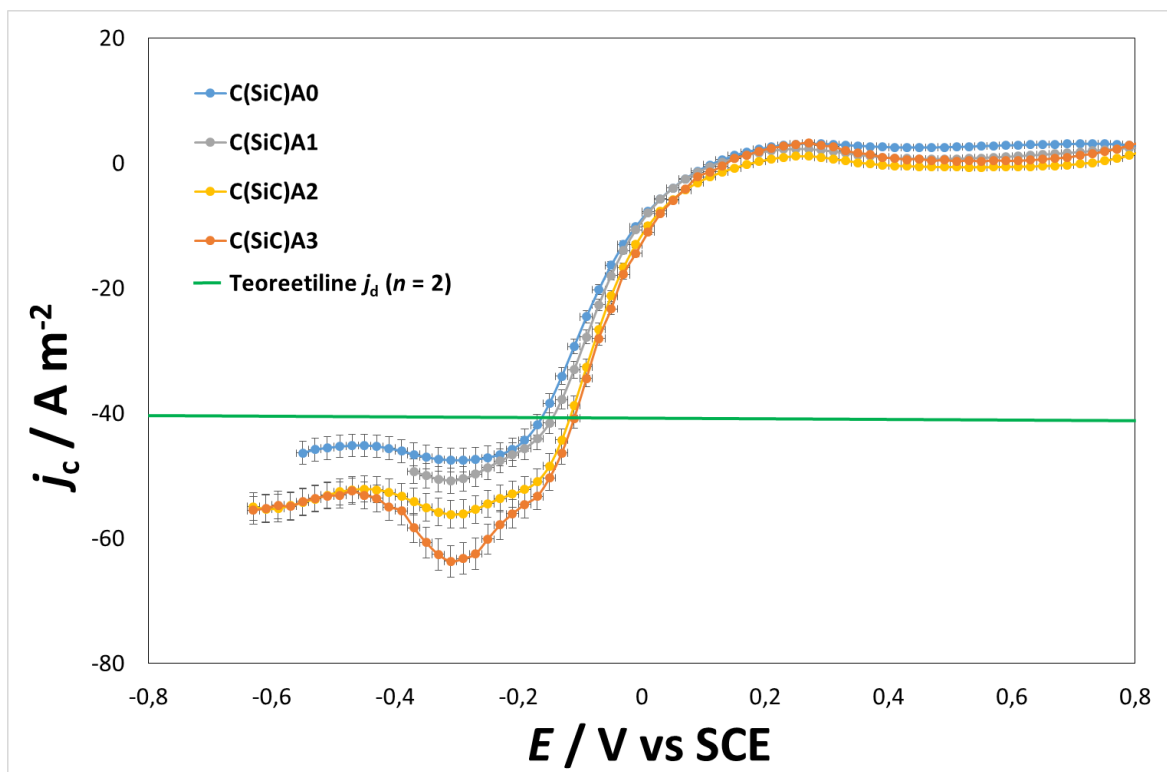
Kõik töös esitatud voolutiheduste väärtused on oomilise pingelanguse ja foonivoolu väärtustega parandatud.

Joonisel 7 on toodud voolutiheduste sõltuvus elektroodi potentsiaalist eri pöörlemiskiirustel materjali C(SiC)A1 korral laotuskiirusel 10 mV s^{-1} . Graafikul on selgelt eristatavad kolm piirkonda: difusiooni, segakineetika ja laenguülekanne protsesside poolt limiteeritud ala. Nn difusioonilimeeritud alas (potentsiaalidel $E < -0,13 \text{ V vs SCE}$) voolutiheduse väärtused sõltuvad elektroodi pöörlemiskiirusest, kuid ei sõltu elektroodi potentsiaalist, ning välja kujuneb iseloomulik nn difusioonivooluplatoo. Segakineetika protsesside poolt limiteeritud alas (potentsiaalivahemikus $-0,13 \text{ V} < E < 0,15 \text{ V vs SCE}$) on protsessi kiirus limiteeritud nii aeglase laengu- kui ka massiülekanne poolt. Positiivsematele potentsiaalidele ($E > 0,15 \text{ V vs SCE}$) jääb laenguülekanne protsesside poolt limiteeritud ala, kus voolutiheduste väärtused ei sõltu elektroodi pöörlemiskiirusest. Sarnased j_c , E sõltuvused eri pöörlemiskiirustel saadi kõikide uuritud süsinikmaterjalide korral.



Joonis 7. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalist eri pöörlemiskiirustel materjali C(SiC)A1 korral ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

Toetudes konstrueeritud j_c , E sõltuvustele (joonis 8) erinevatel uuritud süsinikalusmaterjalidel konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel ($\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$) ja laotuskiirusel ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ning tabelis 4 esitatud elektroodi potentsiaali väärtustele kindlal voolutiheduse väärtusel ($j_c = -20 \text{ A m}^{-2}$) võib väita, et süsinikmaterjali järelaktiveerimise kestus avaldab vähesel määral mõju ORR-i aktiivsusele (so segakineetika protsesside poolt limiteeritud alas). Samas negatiivsematel potentsiaalidel ehk nn difusioonlimiteeritud alas ($E = -0,37 \text{ V vs SCE}$) täheldatakse suuremat järelaktiveerimise mõju ning kehtib seaduspärasus, et mida kauem kestis süsiniku järelaktiveerimine, seda kõrgemad on saadud voolutiheduste absoluutväärtused (tabel 4).

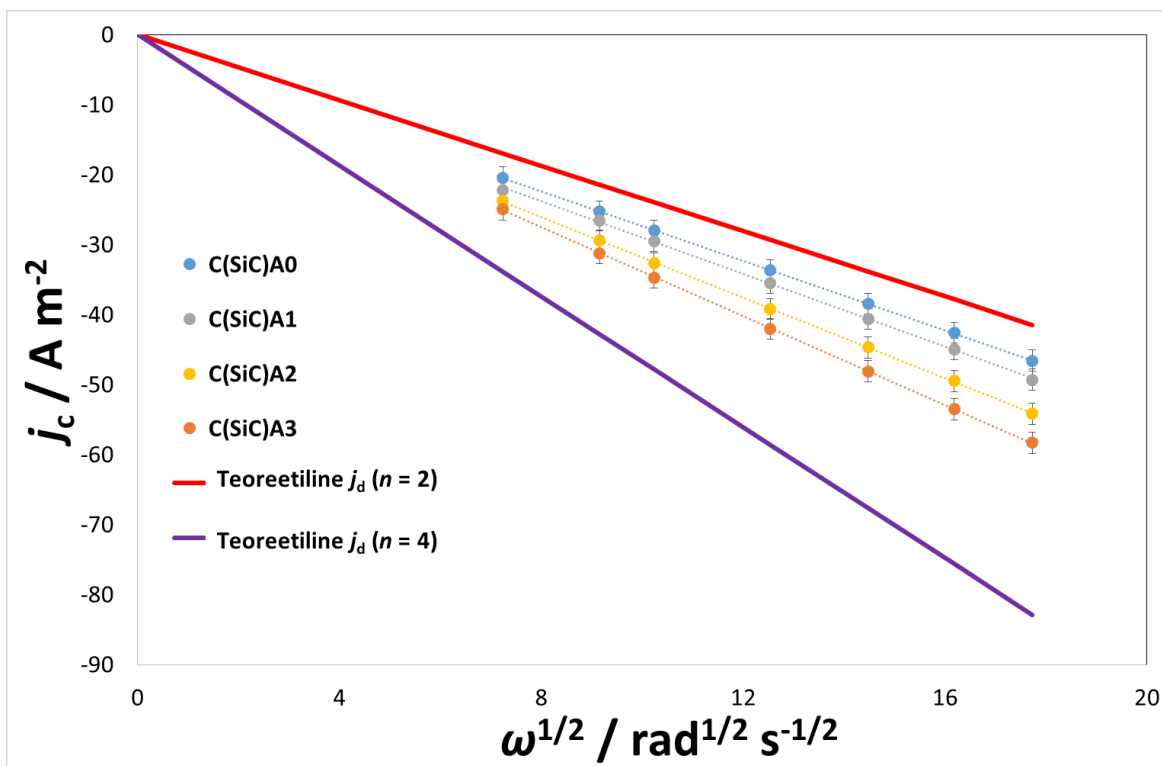


Joonis 8. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalilt eri C(SiC) materjalide korral ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ja $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$).

Materjal	$j_c \text{ (A m}^{-2}\text{)}$	$E \text{ (mV vs SCE)}$	n
	$E = -370 \text{ mV vs SCE}$	$j_c = -20 \text{ A m}^{-2}$	$E = -370 \text{ mV vs SCE}$
C(SiC)A0	$-46,6 \pm 0,6$	-69 ± 4	$2,1 \pm 0,1$
C(SiC)A1	$-49,3 \pm 0,8$	-59 ± 5	$2,2 \pm 0,1$
C(SiC)A2	$-54,1 \pm 2,0$	-45 ± 8	$2,5 \pm 0,1$
C(SiC)A3	$-58,3 \pm 2,1$	-38 ± 11	$2,7 \pm 0,1$

Tabel 4. Voolutiheduse väärtused konstantsel elektroodi potentsiaalil, elektroodi potentsiaalid konstantsel voolutiheduse väärtusel $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$ ning arvutatud üleminevate elektronide arv C(SiC) materjalide korral.

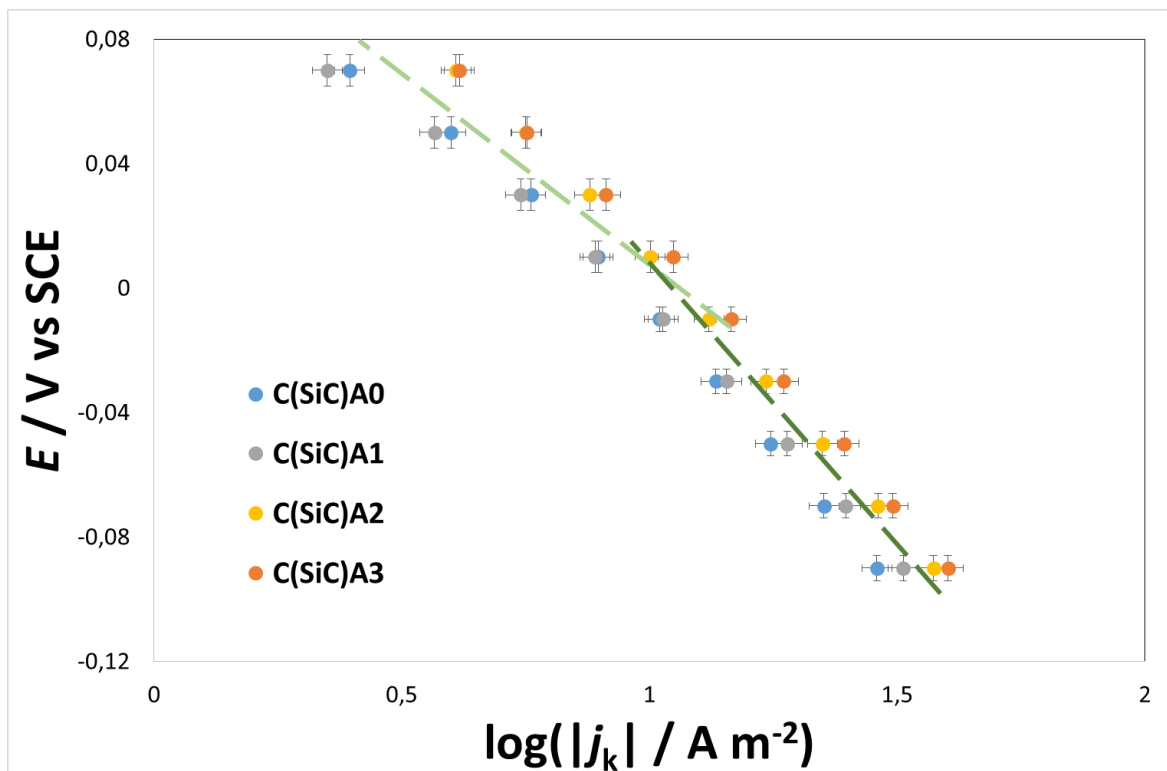
Kõikidele uuritud süsinikmaterjalidele konstrueeriti Levichi sõltuvused potentsiaalil $E = -0,37$ V vs SCE (joonis 9). Kasutades valemit 18 ja järgnevaid arväärtuseid: $F = 96485$ C mol⁻¹, $D_O = 1,93 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $\nu = 0,01$ cm² s⁻¹, $c_O^0 = 1,26$ mol m⁻³ [33,54], leiti ORR-is üleminevate elektronide arv (tabel 4). Andmetest selgub, et üleminevate elektronide arv kasvab materjali järelaktiveerimise kestuse pikenemisel. Seega voolutiheduste absoluutväärtuste suurenemine nn difusioonlimiteeritud alas võib olla tingitud materjali eripinna suurenemisest (tabel 3) ja seoses sellega ka suuremast reaktsioonitsentrite arvust, mis omakorda viib järeldusele, et hapniku redutseerumine antud materjalidel ei toimu ainult 2-elektronse protsessina, vaid osaliselt ka 2+2-elektronse protsessina [14,25].



Joonis 9. C(SiC) materjalidele konstrueeritud Levichi sõltuvused ning teoreetilised Levichi sõltuvused üleminevate elektronide arvu 2 ja 4 korral potentsiaalil -0,37 V vs SCE.

Arvutati ka teoreetiline piirilise difusioonivoolutiheduse väärtus $j_d = -41,2$ A m⁻², mis vastab 2-elektronsele hapniku redutseerumise protsessile (valem 18). Difusiooni poolt limiteeritud protsesside alas ületavad mõõdetud voolutiheduste väärtused teoreetilise piirilise difusioonivoolu väärtuse ($n = 2$) (joonis 8, tabel 4), mis viitab asjaolule, et uuritavatel süsinikmaterjalidel on reaktsioonis üleminevate elektronide arv > 2 . Saadud tulemus on kooskõlas kirjanduses toodud n väärtustega poorsete karbiididest sünteetisatud süsinikmaterjalide korral [31,55,56].

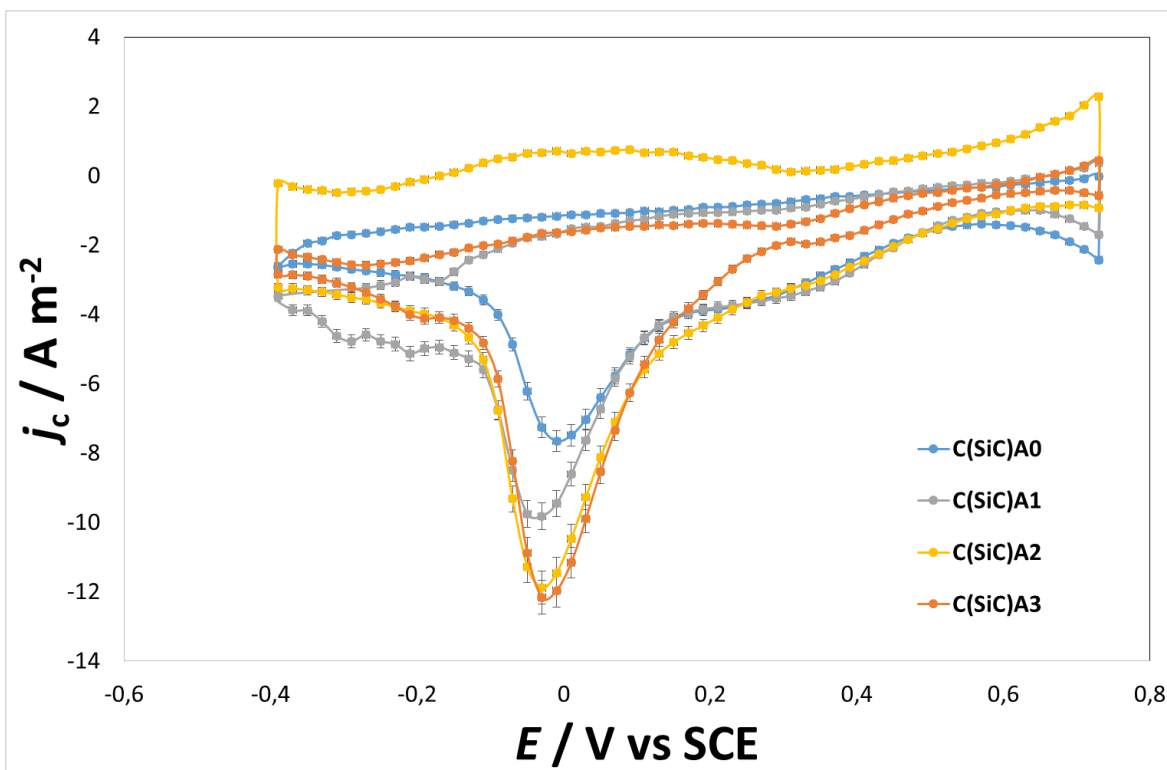
Segakineetika protsesside poolt limiteeritud alas konstrueeritud Koutecky-Levichi sõltuvuste vabaliikmete väärtustest leiti kineetilise voolutiheduse väärtused (j_k), mida kasutati joonisel 10 toodud E vs $\log(|j_k|)$ ehk Tafeli sõltuvuste saamiseks. Jooniselt selgub, et kõikidele uuritud C(SiC) materjalidele on iseloomulik kahe lineaarse alaga Tafeli sõltuvus kahe erineva tõusu väärtusega positiivsematel ja negatiivsematel potentsiaalidel ehk vastavalt madala ja kõrge voolutiheduste piirkond. Kõikide süsinikmaterjalide korral on kõrgematel potentsiaalidel leitud Tafeli tõusu väärtused lähedased kirjanduses toodud väärtusele 120 mV dec^{-1} , mille korral on reaktsiooni kiirust limiteerivaks staadiumiks esimese elektroni üleminek [33]. Kõrge voolutiheduse piirkonnas on kõikide uuritud süsinikmaterjalide korral tõusu väärtuseks $\sim 175 \text{ mV dec}^{-1}$. Tafeli tõusu väärtuse muutumine sõltuvalt elektroodile rakendatud potentsiaalist viitab ORR-i mehhanismi muutusele uuritud potentsiaalide vahemikus.



Joonis 10. Tafeli sõltuvused eri C(SiC) materjalide korral ning teoreetilised sirged tõusu väärtustega 120 mV dec^{-1} ja 175 mV dec^{-1} .

CV meetodil mõõdeti voolutiheduse sõltuvused potentsiaalist vastavalt hapniku või argooniga küllastatud keskkonnas kõikide C(SiC) materjalide jaoks.

Võrreldes eri süsinikmaterjalide korral tsüklilisi voltamperogramme kindlal elektroodi potentsiaali laotuskiirusel ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$), mis on toodud joonisel 11, selgub, et mida kauem süsinikku järelaktiveeritakse, seda suuremad on hapniku redutseerumise voolutiheduse (j_p) absoluutväärtused piigi potentsiaalil (tabel 5). Voolutiheduste väärtuste suurenemine võib olla tingitud materjalide eripinna (tabel 3), pooride laiuse ja seega ka aktiivtsentrite arvu suurenemisest ning paremast massitranspordi tingimustest järelaktiveerimise tagajärjel. Lisaks täheldati, et järelaktiveerimise kestuse pikenemisel mahtuvusliku voolu osakaal kasvab.



Joonis 11. Hapniku keskkonnas mõõdetud foonivooludega parandatud CV kõverad eri C(SiC) materjalide korral ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Materjal	$j_p \text{ (A m}^{-2}\text{)}$ $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_{pk} \text{ (mV vs SCE)}$ $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$
C(SiC)A0	$-7,66 \pm 0,53$	-10 ± 5
C(SiC)A1	$-9,83 \pm 1,49$	-30 ± 5
C(SiC)A2	$-11,90 \pm 0,78$	-30 ± 5
C(SiC)A3	$-12,16 \pm 0,56$	-30 ± 5

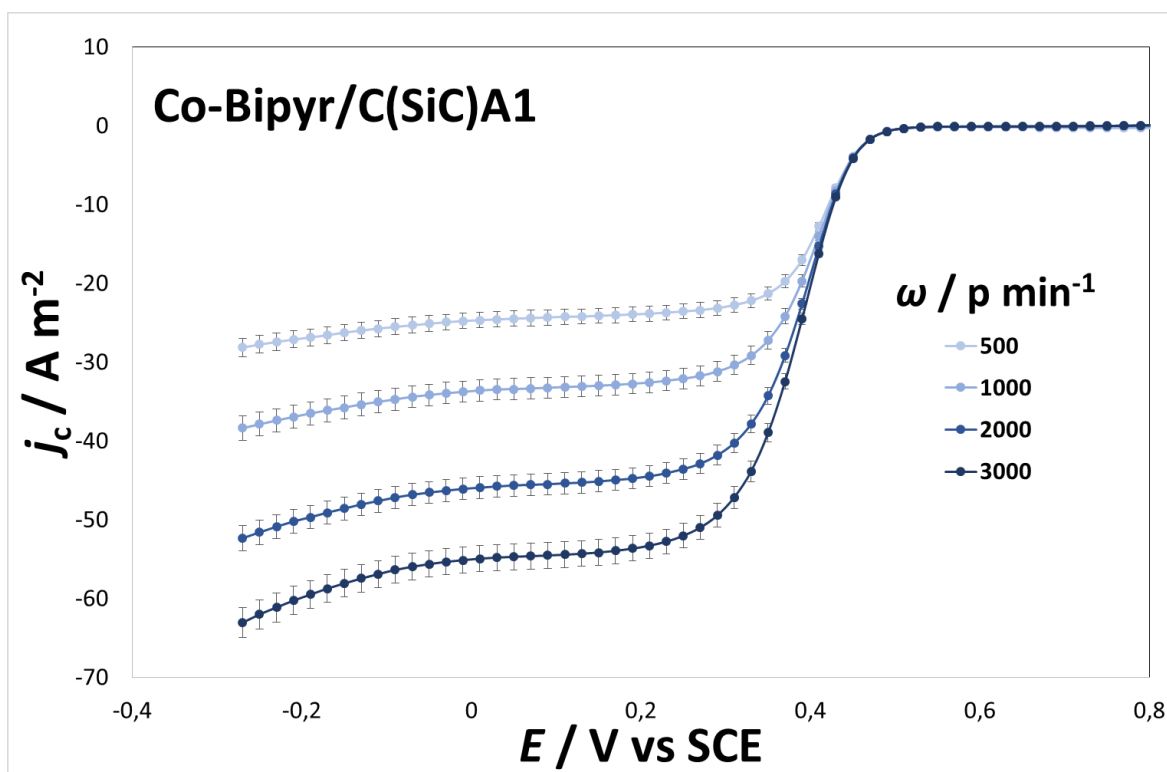
Tabel 5. Hapniku redutseerumise piikide voolutiheduste ja elektroodi potentsiaalide arväärtused $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ eri C(SiC) materjalide korral.

Kuna järelaktiveerimise kestus ORR-i karakteristikuid oluliselt ei mõjutanud ja arvestades asjaolu, et järelaktiveerimise kestuse pikendamisel on süsinikmaterjali massikadu (tabel 1) üha suurem ning saadav süsinikmaterjal elektrostaatiliseks, valiti Co-N/C katalüsaatorite sünteesi alusmaterjaliks C(SiC)A1 süsinik.

Hapniku redutseerumine Co-N/C katalüsaatormaterjalidel happelises vesilahuses

ORR-i aktiivust uuriti koobalti ja kahe erineva lämmastikuühendiga modifitseeritud süsinikmaterjalidel ning saadud tulemusi võrreldi alusmaterjali C(SiC)A1 ja kommertsiaalse 20% platinat sisaldava VulcanXC72[®] katalüsaatormaterjaliga (edaspidi kasutatakse töös lühendit Pt-Vulcan).

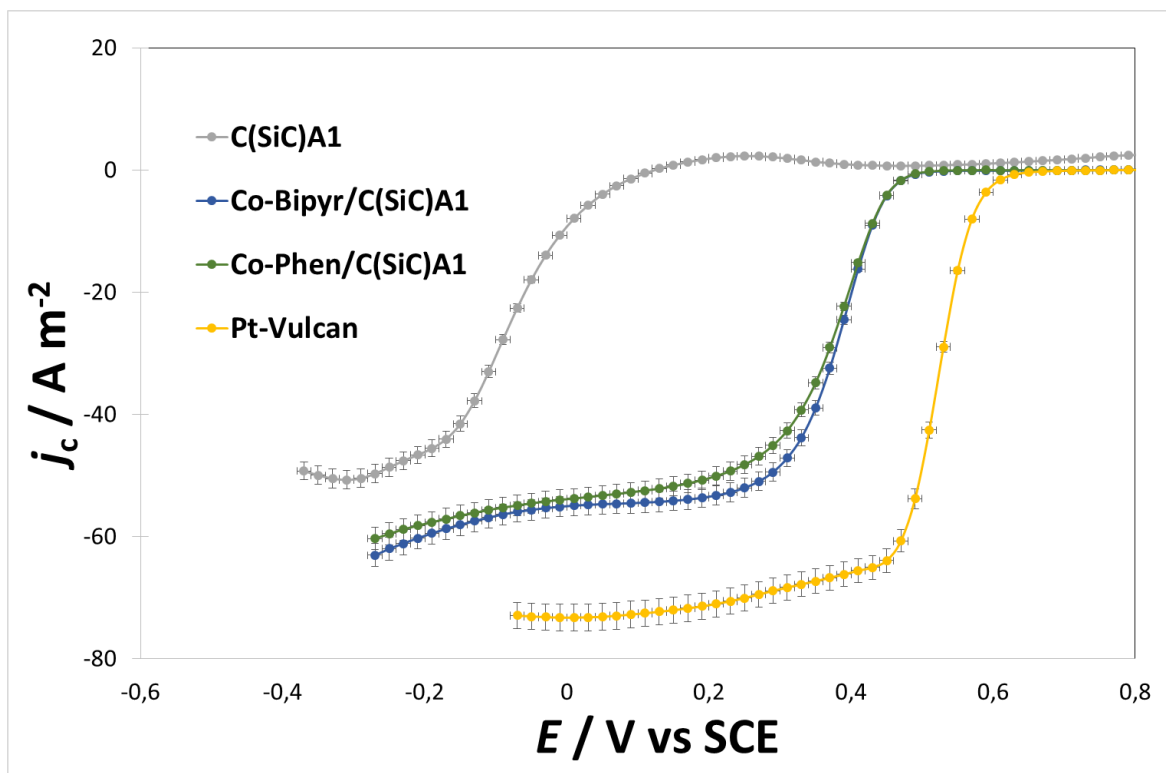
RDE meetodil mõõdetud voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalst eri pöörlemiskiirustel katalüsaatormaterjali Co-Bipyr/C(SiC)A1 korral on toodud joonisel 12.



Joonis 12. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalst eri pöörlemiskiirustel materjali Co-Bipyr/C(SiC)A1 korral hapnikuga küllastatud 0,1 M HClO₄ lahuses.

Ka modifitseeritud süsinikkatalüsaatormaterjalidel on selgelt eristuvad kolm potentsiaalide piirkonda, kus reaktsiooni kiirus on limiteeritud vastavalt difusiooni, segakineetika või laenguülekande protsesside poolt. Sarnast j_c , E sõltuvust elektroodi pöörlemiskiirusest täheldati ka Co-Phen/C(SiC)A1 materjali korral.

Joonisel 13 on esitatud j_c , E sõltuvused konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel ($\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$) erinevate katalüsaatormaterjalide korral.



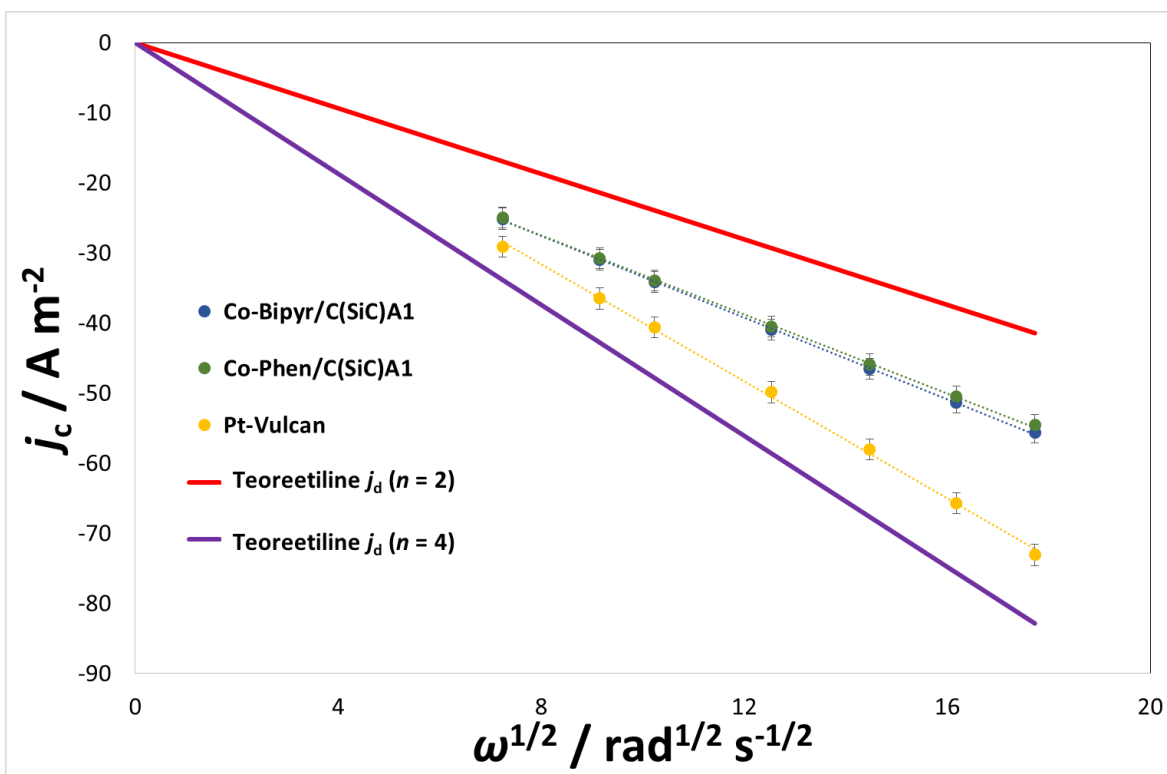
Joonis 13. Voolutiheduste sõltuvused potentsiaalilt katalüsaatormaterjalide C(SiC)A1, Co-Bipyr/C(SiC)A1, Co-Phen/C(SiC)A1 ja Pt-Vulcan korral hapnikuga küllastatud 0,1 M HClO₄ lahuses ($\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$).

Vastavalt leitud $E_{1/2}$ väärtustele (tabel 6) suureneb ORR-i aktiivsus reas: C(SiC)A1 \ll Co-Bipyr/C(SiC)A1 \approx Co-Phen/C(SiC)A1 $<$ Pt-Vulcan. Jooniselt 13 järeldub, et sünteesitud Co-N/C katalüsaatorid omavad väga suurt ORR-i aktiivsust võrreldes algse süsinikmaterjaliga ($E_{1/2}$ erinevus $\sim 460 \text{ mV vs SCE}$), mis näitab, et modifitseerimine muudab oluliselt materjali ORR-i aktiivsust. Võrreldes Co-N/C katalüsaatoreid Pt-Vulcaniga on leitud $E_{1/2}$ väärtused $\sim 125 \text{ mV}$ negatiivsemad. Saadud tulemus on kooskõlas kirjanduses toodud andmetega, kus happelises lahuses jääb Co-N/C tüüpi materjalide aktiivsus väiksemaks võrreldes Pt sisaldava katalüsaatoriga [7,9,57]. Võrreldes sünteesitud Co-N/C katalüsaatorite $E_{1/2}$ väärtusi kirjanduses toodud materjalide andmetega võib väita, et käesolevas töös sünteesitud katalüsaatorid omavad võrreldavat ORR-i aktiivsust nii Co-Phen/Vulcani kui ka koobalti ja ftalotsüaniini kompleksist sünteesitud süsinikkatalüsaatormaterjaliga [7,58].

Materjal	$E_{1/2}$ (mV vs SCE)	n $E = 50$ mV vs SCE	<i>Tafeli tõusu väärtus</i> (mV dec ⁻¹) Madalate voolutiheduste piirkond	<i>Tafeli tõusu väärtus</i> (mV dec ⁻¹) Kõrgete voolutiheduste piirkond
Co-Bipyr/C(SiC)A1	383±2	2,5±0,1	67±1	121±1
Co-Phen/C(SiC)A1	382±3	2,4±0,1	64±1	129±6
Pt-Vulcan	519±6	3,6±0,1	57±1	83±2

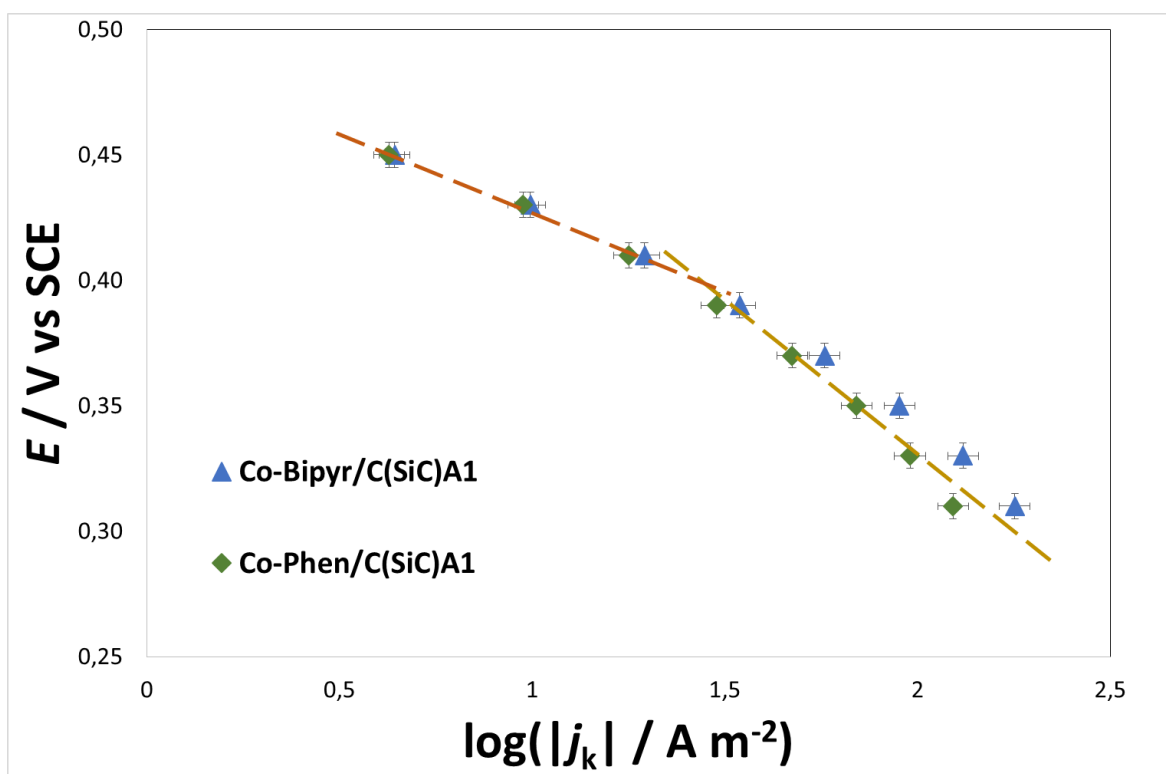
Tabel 6. Modifitseeritud süsinikkatalüsaatormaterjalide poollainepotentsiaalid, üleminevate elektronide arv ning Tafeli tõusude väärtused madala ja kõrge voolutiheduse piirkonnas 0,1 M HClO₄ lahuses.

Modifitseeritud süsinikmaterjalide jaoks koostati Levichi sõltuvused potentsiaalil $E = -0,05$ V vs SCE (joonis 14). Kasutades Levichi võrrandit 18 ja eelpool toodud arvvaartusi (lk 26) arvutati reaktsioonis üleminevate elektronide arv (tabel 6). Mõlemale uuritavale materjalile on iseloomulik $n \approx 2,5$, mis viitab vesinikperoksiidi osalisele veeks redutseerumisele [14,25,59]. Pt-Vulcanile on iseloomulik kõrgem n väärtus ($n \approx 4$), mis on tingitud plaatina omadusest redutseerida hapnik otse veeks [21,31,60].



Joonis 14. Levichi sõltuvused potentsiaalil -0,05 V modifitseeritud süsinikmaterjalide korral.

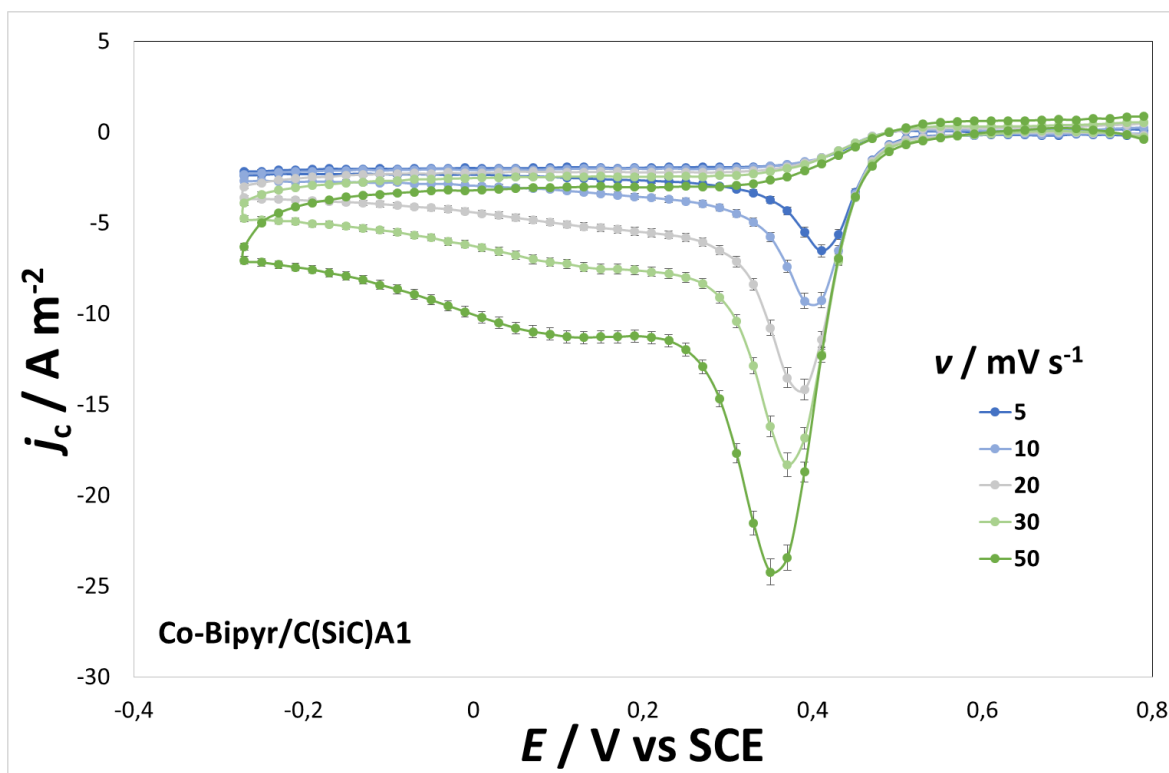
Kasutades Koutecky-Levichi sõltuvustest leitud kineetilise voolutiheduse väärtusi, konstrueeriti E vs $\log(|j_k|)$ sõltuvused (joonis 15). Co-N/C katalüsaatormaterjalide jaoks koostatud nn Tafeli sõltuvustel on eristatavad kaks erineva tõusuga ala. Mõlemale Co-N/C katalüsaatormaterjalile on iseloomulikud tõusu väärtused $\sim 60 \text{ mV dec}^{-1}$ madalate voolutiheduste väärtuste alas ning $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$ kõrgete voolutiheduste piirkonnas (tabel 6), mis viitab ORR-i mehhanismi muutusele sõltuvalt elektroodile rakendatud potentsiaalist. Tafeli tõusu väärtused on heas kooskõlas kirjanduses toodud tulemustega Co-N/C katalüsaatormaterjalide jaoks [7,57]. Wu jt poolt koobalti ja polüaniliiniga sünteesitud süsinikkatalüsaatormaterjali korral saadi Tafeli tõusu väärtuseks 67 mV dec^{-1} [57], samas Bron jt said süsinikule sünteesitud raua ja fenantrolini korral Tafeli tõusu väärtuseks $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$ [11].



Joonis 15. Tafeli sõltuvused Co-N/C katalüsaatormaterjalide korral ning teoreetilised sirged tõusu väärtustega 60 mV dec^{-1} ja 120 mV dec^{-1} .

CV meetodil mõõdetud voolutiheduste sõltuvused potentsiaalist Co-Bipyr/C(SiC)A1 katalüsaatormaterjali korral hapnikuga küllastatud $0,1 \text{ M HClO}_4$ lahuses erinevatel elektroodi potentsiaali laotuskiirustel on toodud joonisel 16. Voltamperogrammidelt ilmneb, et laotuskiiruse suurenemisel hapniku redutseerumisele vastava piigi voolutiheduse (j_p) absoluutväärtus suureneb ning piigi potentsiaal (E_{pk}) nihkub negatiivsemate elektroodi potentsiaali väärtuste suunas. Sarnane

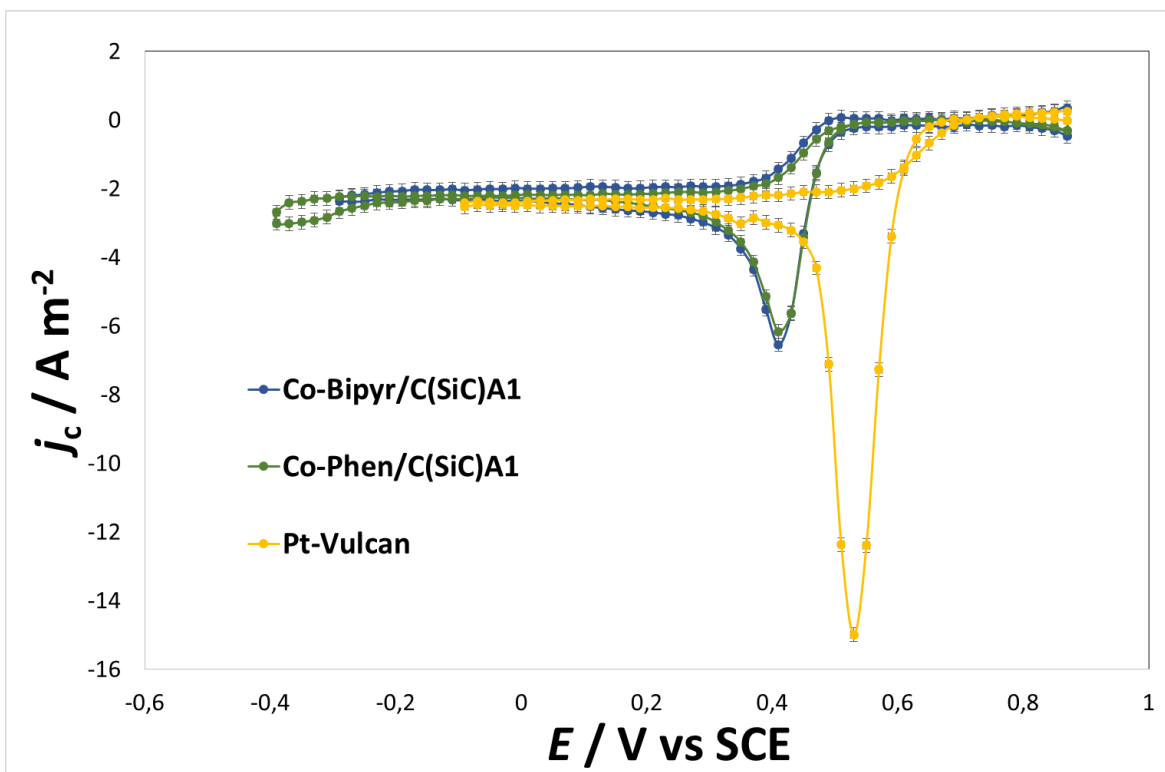
piigi voolutiheduse ja potentsiaali väärtuse muutumine sõltuvalt laotuskiirusest on iseloomulik ka Co-Phen/C(SiC)A1 katalüsaatormaterjalile.



Joonis 16. CV kõverad eri laotuskiirustel materjali Co-Bipyr/C(SiC)A1 korral hapnikuga küllastatud 0,1 M HClO₄ lahuses.

Konstrueeritud j_c , E sõltuvused Co-N/C materjalide korral elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s⁻¹ (joonis 17) ja hapniku redutseerumisele vastavad j_p ja E_{pk} väärtused (tabel 7) on vea piires kokkulangevad, mis näitab, et mõlemal materjalil on sarnane katalüütiline ORR-i aktiivsus. Hapniku redutseerumise piik Pt-Vulcan materjalil asub võrreldes Co-N/C materjalidega ~120 mV positiivsemal potentsiaalil ning omab märgatavalt suuremat voolutiheduse absoluutväärtust. Võrreldes Co-N/C katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise piigi potentsiaali väärtust kirjanduses toodud koobalt-tripüridüültriisiiniga modifitseeritud süsinikmaterjali E_{pk} -ga selgub, et sünteesitud Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1 materjalide korral on E_{pk} väärtus ~50mV positiivsem. Seega sünteesitud katalüsaatorid on aktiivsemad ORR-i suhtes kui koobalt-tripüridüültriisiiniga modifitseeritud süsinikmaterjal [61].

Tsüklilise voltamperomeetria tulemused on heas kooskõlas pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemustega.

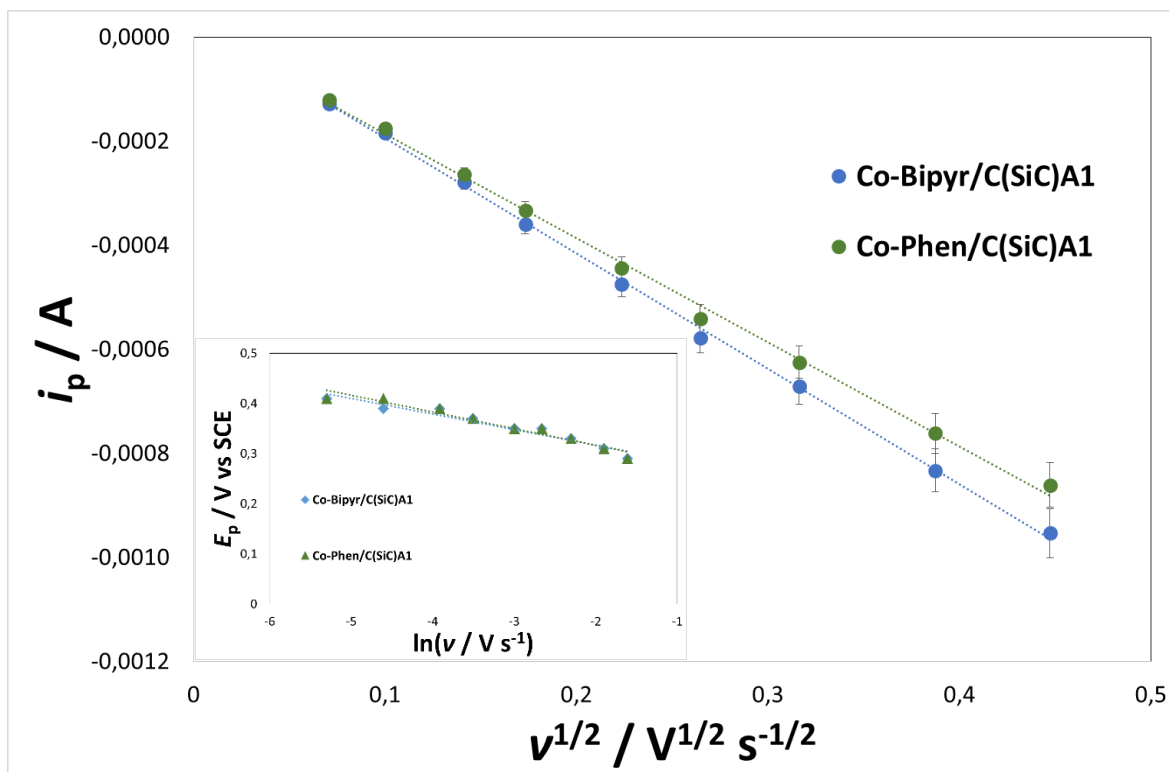


Joonis 17. Tsüklilised voltameperogrammid Co-N/C ning Pt-Vulcan katalüsaatormaterjalide korral ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Materjal	$j_p \text{ (A m}^{-2}\text{)}$ $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	$E_{pk} \text{ (mV vs SCE)}$ $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$
Co-Bipyr/C(SiC)A1	$-6,55 \pm 0,41$	410 ± 5
Co-Phen/C(SiC)A1	$-6,16 \pm 0,03$	410 ± 5
Pt-Vulcan	$-14,99 \pm 0,15$	530 ± 5

Tabel 7. Modifitseeritud katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise piikide voolutiheduste ja elektroodi potentsiaalide väärtused ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

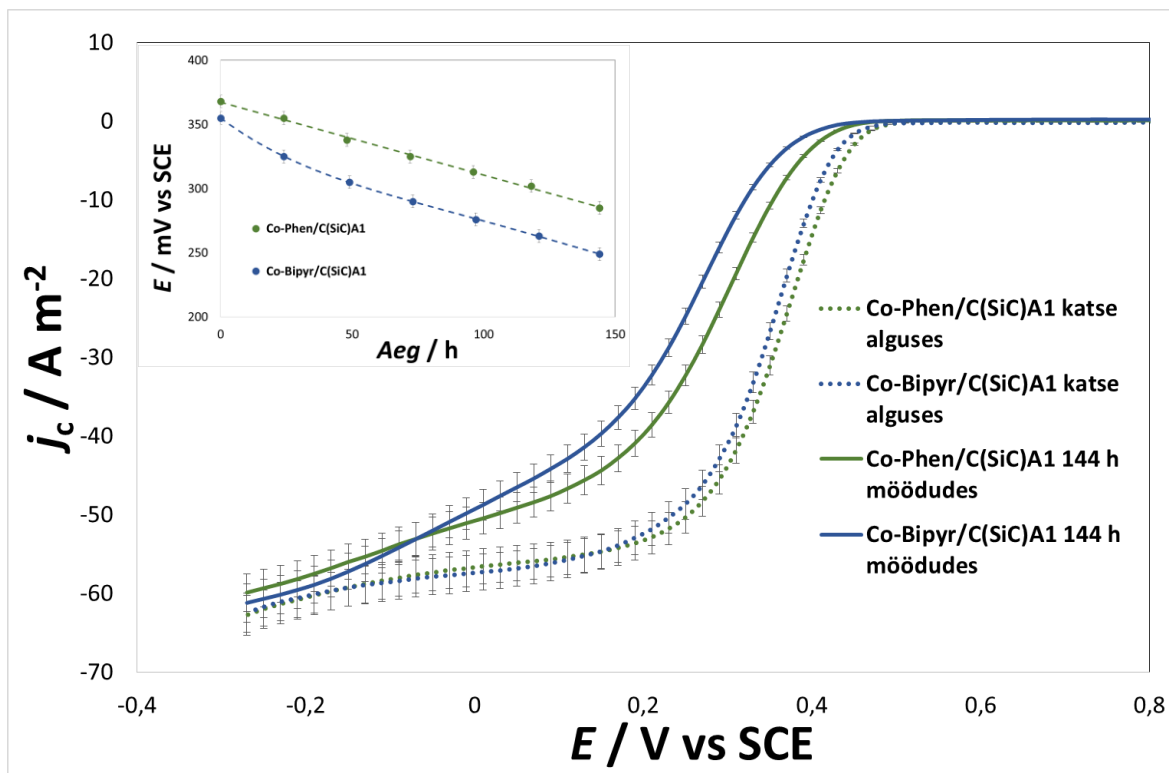
Joonisel 18 on esitatud hapniku redutseerumisele vastavate piikide voolutiheduste sõltuvus laotuskiiruse ruutjuurest. Nii Co-Bipyr/C(SiC)A1 kui ka Co-Phen/C(SiC)A1 korral on i_p , $\nu^{1/2}$ sõltuvused lineaarsed, millest järelneb, et uuritavatel katalüsaatoritel on hapniku redutseerumine difusiooni poolt limiteeritud protsess. Joonisel 18 oleval sisejoonisel on toodud E_{pk} , $\ln(\nu)$ sõltuvused, mis on praktiliselt lineaarsed viidates reaktsiooni mittepöörduvusele.



Joonis 18. Hapniku redutseerumise piikide voolutiheduste sõltuvus laotuskiiruse ruutjuurest Co-N/C materjalide korral. Sisejoonisel piigi potentsiaali sõltuvus laotuskiiruse naturaallogaritmist. Keskkond: 0,1 M HClO₄ lahus.

Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1 katalüsaatormaterjalidele teostati ~144 tundi kestvad nn stabiilsuskatsed, mille käigus mõõdeti iga 24 tunni järel uuritavate materjalide ORR-i aktiivsused RDE meetodil. Joonisel 19 on esitatud j_c , E sõltuvused elektroodi pöörlemiskiirusel 3000 p min⁻¹ katse alguses ja ~144 tunni möödudes. Jooniselt selgub, et nn stabiilsuskatsete jooksul vähenevad voolutiheduste absoluutväärtused oluliselt nii segakineetika kui ka difusiooni protsesside poolt limiteeritud alas ($E < 0,49$ V vs SCE) mõlema uuritava Co-N/C materjali korral. Samuti nihkub mõlema materjali korral poollainepotentsiaal negatiivsemate potentsiaali väärtuste suunas. Joonise 19 sisejoonisel esitatud sõltuvustest on näha, et konstantsel voolutiheduse väärtusel ($j_c = 25$ A m⁻²) leitud elektroodi potentsiaal väheneb ajas praktiliselt lineaarselt Co-Phen/C(SiC)A1 materjali korral ning aktiivsuse stabiliseerumist märgata ei ole. Co-Bipyr/C(SiC)A1 materjali korral toimub esimese 24 tunni jooksul potentsiaali märgatav langus, millele järgneb sarnaselt Co-Phen/C(SiC)A1 materjaliga lineaarne potentsiaali vähenemine. Co-Phen/C(SiC)A1 materjaliga teostatud 144 tundi kestnud nn stabiilsuskatse korral vähenes ORR-i aktiivsus 0,58 mV h⁻¹, mis on ligi kolm korda väiksem Li jt [61] poolt koobalti ja tripüridüültriisiiniga sünteesitud katalüsaatori aktiivsuse languse väärtusest (1,64 mV h⁻¹). Co-Bipyr/C(SiC)A1 aktiivsuse vähenemise kiirus oli

võrreldes Co-Phen/C(SiC)A1 materjaliga mõnevõrra suurem ($0,74 \text{ mV h}^{-1}$), kuid siiski märgatavalt väiksem kirjanduses toodud tulemustest.



Joonis 19. Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1 katalüsaatorite j_c , E sõltuvused stabiilsuskatse alguses ja 144 h möödudes ($\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$). Sisejoonisel on toodud elektroodi potentsiaali ($j_c = 25 \text{ A m}^{-2}$ ja $\omega = 3000 \text{ p min}^{-1}$) sõltuvused ajas Co-Phen/C(SiC)A1 ja Co-Bipyr/C(SiC)A1 korral.

Kokkuvõte

Antud töös uuriti ränikarbiidist sünteesitud süsiniku C(SiC) ja selle järelaktiveerimise seeria ning järelaktiveeritud süsinikul baseeruvate katalüsaatorite mõju hapniku redutseerumise reaktsiooni (ORR) karakteristikutele happelises vesilahuses. Uuringuteks kasutatud süsinik valmistati halogeenides ränikarbiidi temperatuuril 1100 °C ja saadud süsinikku järelaktiveeriti süsihappegaasiga vastavalt 3, 6 või 9 tundi. 3 tundi järelaktiveeritud süsinikku C(SiC)A1 modifitseeriti koobalti ja 2,2'-bipüridiini või 1,10-fenantroliiniga saades Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1 materjalid. Elektrokeemilised mõõtmised teostati pöörleva ketaselektroodi ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega. Katalüsaatormaterjalide eripinna ja poorsuse määramiseks kasutati madaltemperatuurse N₂ sorptsioonanalüüsi. Saadud tulemusi võrreldi kommertsiaalse Pt-VulcanXC72[®] katalüsaatoril mõõdetutega.

Tulemustest selgus, et süsihappegaasiga C(SiC) järelaktiveerimine ei mõjuta olulisel määral süsinikkandja ORR-i aktiivsust, küll aga täheldati mahtvusliku voolu osakaalu kasvu ja voolutiheduste absoluutväärtuste suurenemist järelaktiveerimise kestuse pikenemisel ning sellest tulenevalt järelaktiveeritud süsiniku eripinna kasvust.

Sünteesitud katalüsaatormaterjalid Co-Bipyr/C(SiC)A1 ja Co-Phen/C(SiC)A1 omavad sarnast ORR-i aktiivsust 0,1 M HClO₄ vesilahuses ning aktiivsus kasvas alusmaterjaliga C(SiC)A1 võrreldes märkimisväärselt ($\Delta E_{1/2} \sim 460$ mV). Antud töö raames uuritud Co-N/C katalüsaatorite ORR-i aktiivsused olid võrreldavad kirjandusest leitud sarnaste katalüsaatormaterjalidele saaduga. Tsüklilise voltamperomeetriaga mõõdetud Co-N/C materjalide hapniku redutseerumise piik oli ligi 50 mV positiivsemal potentsiaalil kui kirjandusest leitud Co-N/C katalüsaatori hapniku redutseerumise piik sarnastes tingimustes.

Co-Phen/C(SiC)A1 materjaliga teostatud 144 tundi kestnud nn stabiilsuskatse korral vähenes ORR-i aktiivsus vaid 0,58 mV h⁻¹ ja Co-Bipyr/C(SiC)A1 korral 0,74 mV h⁻¹, millest järeldub, et Co-N/C materjalide stabiilsus ajas on võrreldes kirjanduses toodud tulemustega enam kui kaks korda parem.

Summary

OXYGEN REDUCTION REACTION ON SILICON CARBIDE DERIVED CARBON AND COBALT-NITROGEN MODIFIED CARBON MATERIALS IN ACIDIC MEDIA

The aim of this work was to study the oxygen reduction reaction (ORR) characteristics on CO₂ activated silicon carbide derived carbon (C(SiC)) and modified C(SiC) with cobalt and different nitrogen-precursor complexes in acidic media. The C(SiC) was synthesized from SiC by chlorination method at 1100 °C. Subsequently, the C(SiC) powder was activated with CO₂ for 3, 6 or 9 hours. The C(SiC) activated for 3 hours (C(SiC)A1) was chosen as the carbon support for the synthesis of both Co-N/C catalysts, using 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline as the nitrogen precursors, via a solution-based method. The synthesized catalysts were named as Co-Bipyr/C(SiC)A1 and Co-Phen/C(SiC)A1. Low-temperature N₂ sorption analysis was used to evaluate the surface area and porosity values of the studied catalysts. The ORR activities of the catalysts were studied using the rotating disc electrode and cyclic voltammetry methods and the results were compared to data for a commercially available Pt-VulcanXC72[®] catalyst as well as similar catalysts found in the literature.

The electrochemical analysis showed that the activation of C(SiC) with CO₂ had a negligible effect on the activity of the studied carbon supports. However, an increase in current densities depending on the duration of the CO₂ activation process was noticed, which may be attributed to the increased surface area determined by N₂ sorption analysis for the carbon materials as a result of CO₂ activation.

Co-Bipyr/C(SiC)A1 and Co-Phen/C(SiC)A1 catalysts showed higher ORR activity compared to unmodified carbon support used ($\Delta E_{1/2}$ ~460 mV). The ORR activity of both synthesized Co-N/C materials was comparable to similar catalysts found in literature. The ~50 mV more positive oxygen reduction peak potential of Co-N/C catalysts was established by cyclic voltammetry method than that obtained for similar catalyst reported in the literature.

The durability test (144 hour) showed activity decrease of 0.58 and 0.74 mV h⁻¹ for Co-Phen/C(SiC)A1 and Co-Bipyr/C(SiC)A1, respectively, indicating that studied Co-N/C catalysts have over two times smaller activity decrease compared to data found in the literature.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid doktor Rutha Jägerit ja doktor Eneli Härki. Samuti soovib autor tänada magistrant Piia Ereth Kasatkinit, kes teostas madaltemperatuurse N₂ sorptsioonanalüüsi mõõtmised. Lisaks tänab autor töös kasutatava ränikarbiidist valmistatud süsiniku sünteesi, järelaktiveerimise ja koobalt-lämmastik katalüsaatorite pürolüüsi läbi viinud doktor Indrek Tallot ja doktorant Ester Teed ning lämmastikuühenditega varustanud dotsent Uno Mäeorgu.

Kasutatud kirjandus

1. J. Dodelet in J. H. Zagal, F. Bedioui, J. Dodelet (eds.), *N4-Macrocyclic Metal Complexes*, Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2006, pp. 83-139.
2. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *J. Power Sources* 156 (2006) 171.
3. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research. *Appl. Energy* 88 (2011) 981.
4. Z. Chen, D. Higgings, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3167.
5. S. Srinivasan, L. Krishnan, C. Marozzi, F. J. Luczak, S. Sarangapani, B. Kirby in S. Srinivasan, *Fuel Cells: Fundamentals to Applications*, Springer US, 2006, pp. 198, 239-245, 271-275, 442-446, 590-598, 603.
6. K. S. Dhathathreyan, N. Rajalakshmi, V. K. Mathur, J. Crawford in S. Basu (ed.), *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer-Verlag New York, 2007, pp. 40-43, 54-58, 118.
7. F. Roncaroli, E. S. D. Molin, F. A. Viva, M. M. Bruno, E. B. Halac, Cobalt and iron complexes with N-heterocyclic ligands as pyrolysis precursors for oxygen reduction catalysts. *Electrochimica Acta* 174 (2015) 66.
8. J. Du, F. Cheng, S. Wang, T. Zhang, J. Chen, M(Salen)-derived nitrogen-doped M/C (M = Fe, Co, Ni) porous nanocomposites for electrocatalytic oxygen reduction. *Scientific Reports* 4 (2014) 1.
9. C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4937.
10. R. Kothandaraman, V. Nallathambi, K. Artyushkova, S. C. Barton, Non-precious oxygen reduction catalysts prepared by high-pressure pyrolysis for low-temperature fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 209.
11. M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, P. Bogdanoff, Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 211.

12. G. V. Zhutaleva, V. A. Bogdanovskaya, E. S. Davydova, L. P. Kazanskii, M. R. Tarasevich, Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on Vulcan XC72R carbon black modified by pyrolysis products of cobalt 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrine in a broad pH interval. *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1319.
13. U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4181.
14. E. Härk, J. Nerut, K. Vaarmets, I. Tallo, H. Kurig, J. Eskusson, K. Kontturi, E. Lust, Electrochemical impedance characteristics and electroreduction of oxygen at tungsten carbide derived micromesoporous carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 689 (2013) 176.
15. E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 1.
16. M. Carmo, A. R. Dos Santos, J. G. R. Poco, M. Linardi, Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources* 173 (2007) 860.
17. J. Zhang, S. Tang, L. Liao, W. Yu, J. Li, F. Seland, G. M. Haarberg, Improved catalytic activity of mixed platinum catalysts supported on various carbon nanomaterials. *Journal of Power Sources* 267 (2014) 706.
18. E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC. *Electrochimica Acta* 161 (2015) 364.
19. V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-derived carbons – from porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 810.
20. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford, 2006, pp. 293-317.
21. T.J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 508 (2001) 41.
22. D. Papageorgopoulos. An Introduction to the 2010 Fuel Cell Pre-Solicitation Workshop. https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/fuelcell_pre-solicitation_wkshop_mar10_papageorgopoulos.pdf viimati alla laetud 20.02.2017.

23. J. Rossmeisl, G. S. Karlberd, T. Jaramillo, J. K. Nørskov, Steady state oxygen reduction and cyclic voltammetry. *Faraday Discussions* 140 (2008) 337.
24. U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3787.
25. M. Gara, R. G. Compton, Activity of carbon electrodes towards oxygen reduction in acid: A comparative study. *New J. Chem.* 35 (2011) 2647.
26. R. Jäger, E. Härk, V. Steinberg, E. Lust, Influence of temperature on the oxygen electroreduction activity at micro-mesoporous carbon support. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) F284.
27. T. Takamura, R. J. Brodd in I. V. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, V. Z. Barsukov (eds.), *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*, Vol. 229, Springer Netherlands, 2006, p. 157.
28. C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 43 (2005) 455.
29. A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, A. Vasiliev, N. Sammes, Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 149.
30. D. Li, L. Pan, J. Qian, D. Liu, Highly efficient synthesis of carbon nanocoils by catalyst particles prepared by a sol-gel method. *Carbon* 48 (2010) 170.
31. R. Jäger, P. E. Kasatkin, E. Härk, E. Lust, Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution. *Electrochemistry Communications* 25 (2013) 97.
32. R. Jäger, E. Härk, T. Romann, U. Joost, E. Lust, C(Mo₂C) and Pt-C(Mo₂C) based mixed catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 761 (2016) 89.
33. C. Song, J. Zhang in J. Zhang (ed), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag London, 2008, pp. 89-90, 95-99, 101-104.

34. S. Strbac, The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1597.
35. G. S. Karlberg, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, Estimations of electric field effects on the oxygen reduction reaction based on the density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 5158.
36. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, 2001, pp. 146-153, 231-243, 331-348, 383-387, 516-521.
37. U. Palm, V. Past, *Füsilikaline keemia*, Valgus, Tallinn, 1974, pp. 369-371.
38. A. M. Gómez-Marin, R. Rizo, J. M. Feliu, Some reflections on the understanding of the oxygen reduction reaction at Pt(111). *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013) 956.
39. J. Perez, E. R. Gonzales, E. A. Ticianelli, Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1329.
40. I. A. Pasti, N. M. Gavrilov, S. V. Mentus, Potentiodynamic investigation of oxygen reduction reaction on polycrystalline platinum surface in acidic solutions: the effect of the polarization rate on the kinetic parameters. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11076.
41. E. Härk, R. Jäger, I. Tallo, U. Joost, P. Möller, T. Romann, R. Kanarbik, V. Steinberg, K. Kirsimäe, E. Lust, Influence of chemical composition and amount of intermixed ionomer in the catalyst on the oxygen reduction reaction characteristics. *J. Solid State Electrochem.* In press, online from 03.02.2017, <https://dx.doi.org/10.1007/s10008-017-3521-7>.
42. A. W. Bott, Characterization of chemical reactions coupled to electron transfer reactions using cyclic voltammetry. *Current separations* 18:1 (1999) 9.
43. D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* 60:4 (1983) 290.
44. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* 60:9 (1983) 702.
45. R. S. Nicholson, Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry* 37:11 (1965) 1351.
46. R. S. Nicholson, I. Shain, Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry* 36:4 (1964) 706.

47. K. R. Ward, M. Gara, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne, R. G. Compton, Nanoparticle modified electrodes can show an apparent increase in electrode kinetics due solely to altered surface geometry: The effective electrochemical rate constant for non-flat and non-uniform electrode surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 695 (2013) 1.
48. Department of Chemical Engineering and Biotechnology. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry: The Principles. <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles> viimati alla laetud 03.03.2017.
49. DOE-EERE. Fuel Cells. Types of Fuel Cells. <https://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> viimati alla laetud 20.02.2017.
50. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, Dordrecht, 2006, pp. 18-24, 36, 59, 130-139, 143, 148-152.
51. National Center for Biotechnology Information. 2,2'-BIPYRIDINE. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_2_-bipyridine viimati uuendatud 15.04.2017.
52. National Center for Biotechnology Information. 1,10-phenanthroline. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1318> viimati uuendatud 15.04.2017.
53. R. Jäger, E. Härk, P. E. Kasatkin, E. Lust, Investigation of a carbon-supported Pt electrode for oxygen reduction reaction in 0,1 M KOH aqueous solution. *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) F861.
54. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, Temperature-dependence of oxygen reduction activity at a platinum electrode in an acidic electrolyte solution investigated with a channel flow double electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574 (2005) 339.
55. E. Härk, R. Jäger, I. Tallo, T. Thomberg, H. Kurig, M. Russina, N. Kardjilov, I. Manke, A. Hilger, E. Lust, Different carbide derived nanoporous carbon supports and electroreduction of oxygen. *ECS Trans.* 66 (2015) 69.
56. P. E. Kasatkin, R. Jäger, E. Härk, P. Teppor, I. Tallo, U. Joost, K. Šmits, R. Kanarbik, E. Lust, Fe-N/C catalysts for oxygen reduction based on silicon carbide derived carbon. *Electrochemistry Communications*. In press.

57. G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science* 332 (2011) 443.
58. J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, Enhancement of oxygen reduction activity of nanoshell carbons by introducing nitrogen atoms from metal phthalocyanines. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1864.
59. A. Bonakdarpour, M. Lefevre, R. Yang, F. Jaouen, T. Dahn, J. Dodelet, J. R. Dahn, Impact of loading in RRDE experiments on Fe-N-C catalysts: two- or four-electron oxygen reduction? *Electrochemical and Solid-State Letters* 11 (2008) B105.
60. N. M. Marković, P. N. Ross Jr., Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports* 45 (2002) 117.
61. S. Li, L. Zhang, H. Liu, M. Pan, L. Zan, J. Zhang, Heat-treated cobalt-tripyrindyl triazine (Co-TPTZ) electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4403.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Patrick Teppor,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Hapniku redutseerumisreaktsiooni uurimine ränikarbiidist sünteesitud ja järelaktiveeritud ning koobalt-lämmastikuühendiga modifitseeritud süsinikmaterjalidel happelises vesilahuses“,

mille juhendajad on Rutha Jäger ja Eneli Härk,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2017**